

La investigación reportada en esta tesis es parte de los programas de investigación del CICESE (Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, B.C.). La investigación fue financiada por el CONACYT (Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología).

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México). El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos Autor.

CICESE © 2023, Todos los Derechos Reservados, CICESE

**Centro de Investigación Científica y de Educación
Superior de Ensenada, Baja California**



**Maestría en Ciencias
en Óptica con orientación en Óptica Física**

**Estudio de la formación de nanopartículas de óxidos
metálicos sobre nanoparedes de grafeno**

Tesis

para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
Maestro en Ciencias

Presenta:

Daniel Eduardo Monjaras Jimenez

Ensenada, Baja California, México

2023

Tesis defendida por

Daniel Eduardo Monjaras Jimenez

y aprobada por el siguiente Comité

Dr. Santiago Camacho López
Director de tesis

Dr. Ángel Pérez del Pino

Dra. Yasmín Esqueda Barrón

Dra. Ernestina Castro Longoria

Dra. Karina Garay Palmett



Dra. Karina Garay Palmett
Coordinadora del Posgrado en Óptica

Dra. Ana Denise Re Araujo
Directora de Estudios de Posgrado

Resumen de la tesis que presenta Daniel Eduardo Monjaras Jimenez como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Óptica con orientación en Óptica Física.

Estudio de la formación de nanopartículas de óxidos metálicos sobre nanoparedes de grafeno

Resumen aprobado por:

Dr. Santiago Camacho López
Director de tesis

En este trabajo se presenta el estudio experimental para la síntesis de nanopartículas (NPs) de óxidos de manganeso (Mn) sobre nanoparedes de grafeno mediante procesamiento láser, y se analiza su potencial aplicación para dispositivos de almacenamiento de energía, denominados supercapacitores. La fabricación de los electrodos híbridos se llevó a cabo utilizando un láser pulsado de femtosegundos (207 fs), con una rango de fluencias integradas de $181.8 - 727.2 \text{ J/cm}^2$ a una frecuencia de repetición de 500 kHz. El procesamiento de los materiales se evaluó mediante dos procesos distintos, el primero a partir de la irradiación láser de un precursor organometálico, y el segundo, mediante la irradiación de nanopartículas de manganeso sintetizadas previamente por ablación láser de sólidos en líquidos. El estudio de los electrodos híbridos se llevó a cabo mediante técnicas de caracterización como: Microscopía Electrónica de Transmisión de alta resolución (morfología y fase cristalina), micro-Raman (composición y defectos estructurales) y espectroscopía de energía dispersiva (composición química). Por otra parte, se evaluó el comportamiento de los electrodos híbridos mediante técnicas electroquímicas como: voltamperometría cíclica y carga-descarga galvanostática. Los resultados experimentales mostraron que es posible sintetizar y adherir NPs de óxidos de Mn de manera más estable en los electrodos, mediante la irradiación láser del precursor organometálico, logrando la adhesión de NPs con diámetros iguales o inferiores a 10 nm, con la presencia de óxidos de manganeso tales como: Mn_3O_4 , Mn_2O_3 y MnO_2 , este último reportado en la literatura como la fase cristalina que contribuye mayormente al almacenamiento de energía en el supercapacitor. Por otro lado, se encontró que el electrodo híbrido e irradiado con una fluencia integrada de 727.7 J/cm^2 mostró un aumento de capacitancia de alrededor de 7 veces respecto al electrodo de nanoparedes de grafeno (sin nanopartículas). Cabe señalar que este tipo de investigación es innovadora debido a la introducción de láseres de pulsos ultracortos en el área de fabricación de electrodos para el almacenamiento de energía.

Palabras clave: supercapacitores, nanopartículas, óxidos de manganeso, grafeno, láser de pulsos ultracortos, femtosegundos, capacitancia

Abstract of the thesis presented by Daniel Eduardo Monjaras Jimenez as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Optics with orientation in Physical Optics.

Study of the formation of metal oxide nanoparticles on graphene nanowalls

Abstract approved by:

PhD. Santiago Camacho López
Thesis Director

In this thesis, we present an experimental study of the synthesis of oxide manganese nanoparticles on graphene nanowalls processed by laser and their integration as energy storage devices (supercapacitors). Femtosecond laser pulses (270 fs) were used to fabricate the hybrid electrodes, with an integrated fluence range of 181.8 - 727.2 J/cm^2 and a repetition rate of 500 kHz. We evaluated the adhered nanoparticles in two different ways: the first consisted of irradiating an organometallic precursor, and the other involved the irradiation of oxide manganese nanoparticles previously synthesized by the laser ablation of solids in liquids technique. Hybrid electrodes characterization was performed by High Resolution Transmission Electron Microscopy (morphology and crystalline phase), Raman Spectroscopy (defects and structural change), and Energy Dispersive Spectroscopy (chemical composition). Additionally, electrochemical techniques such as cyclic voltammetry and galvanostatic charge-discharge were used to assess the energy storage performance of the devices. According to the results, laser irradiation of the organometallic manganese precursor allowed for more efficient growth of oxide manganese nanoparticles on electrodes. The nanoparticles nucleated have an average diameter equal to or less than 10 nm, and we identify the formation of a great variety of manganese oxide phases, such as: Mn_3O_4 , Mn_2O_3 and MnO_2 , the last phase is attractive for energy storage devices. Furthermore, we found that the hybrid electrode irradiated at a constant fluence of 727.7 J/cm^2 showed a significant 7-fold increase in capacitance compared to the graphene nanowalls electrode (non nanoparticles). It should be noted that this kind of investigation is innovative due to the application of ultrashort pulse lasers to fabricate hybrid electrodes for energy storage devices.

Keywords: supercapacitors, nanoparticles, manganese oxide, graphene, ultrashort pulse laser, femtoseconds, capacitance

Dedicatoria

Le dedico esta tesis a mi familia, a mis padres Veronica Jimenez y Felipe Monjaras, a mis hermanos Sarai y Alonso Monjaras, a mi cuñado Luis Monjaraz, a mi sobrina Nahomi Monjaraz, a mis abuelos Manuela Lugo y Margarito Monjaraz, a mis tíos Beatriz, Alfredo y Teresa Monjaras, a mi prima Karla Torres y su esposo Chris Kleiner, por apoyarme en cada momento en este camino al que llamamos vida y por ser mi fuente de inspiración para lograr mis sueños, aunque estos me llevaran a destinos lejanos de casa. Gracias por su amor y sus cálidos momentos de risas y pláticas. Ustedes son todo para mí. Pienso que la vida me ha dado uno de los regalos más valiosos y codiciados del mundo, tener la dicha de contar con mi familia.

Agradezco a la vida por hacerme coincidir con el Dr. Mario Alberto Salinas Zacarías y con el Ing. Rubén González Villa, por ser mis dos grandes fuentes de inspiración y ejemplo. Siempre estaré en deuda con ustedes por compartir su experiencia, su amistad y esos cálidos consejos de vida. Gracias por siempre estar en los buenos y malos momentos, siempre con una palabra de aliento y dispuestos a tender su mano amiga.

Carpe diem....

No leemos ni escribimos poesía porque es bonita, leemos y escribimos poesía porque pertenecemos a la raza humana y la raza humana está llena de pasión. La medicina, el derecho, el comercio, la ingeniería, son carreras nobles y necesarias para dignificar la vida, pero la poesía, la belleza, el romanticismo, el amor son las cosas que nos mantienen vivos.

Sociedad de los poetas muertos (1989)

Agradecimientos

Quiero agradecer al **Dr. Santiago Camacho** quien fue mi director de tesis a lo largo de mis estudios de posgrado y licenciatura. Gracias por brindarme todo su apoyo y enseñanzas a lo largo de estos años. Gracias por abrirme las puertas de su laboratorio y darme la oportunidad de navegar en el mundo de la ciencia.

Agradezco a la Dra. Karina Garay Palmett, a la Dra. Yasmín Esqueda Barrón, a la Dra. Ernestina Castro y al Dr. Ángel Pérez del Pino, por formar parte de mi comité de tesis y por compartir sus conocimientos en este trabajo de tesis y a mi persona.

También quiero agradecer al grupo de procesamiento láser de materiales y pulsos ultracortos del departamento de Óptica del CICESE, por su apoyo y su capacitación para el manejo de equipos en el laboratorio. En particular quiero agradecer al Dr. Marcos Antonio Plata Sánchez por su mentoría y apoyo en las diversas actividades a lo largo de mi tesis. También quiero hacer un agradecimiento especial a la Dra. Mariela Flores, quien estuvo apoyando en el desarrollo experimental de este trabajo de tesis.

Agradezco especialmente al Dr. Pedro Negrete Regagnon, al Dr. Santiago Camacho y a la Dra. Karina Garay Palmett, por su apoyo para realizar parte de mi investigación en el extranjero, gracias por creer en mí y por darme las herramientas financieras y morales para culminar mi trabajo de tesis.

Agradezco al Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona (ICMAB-CSIC) por abrirme las puertas de sus instalaciones. En particular me gustaría agradecer al Dr. Ángel Pérez del Pino y a la Dra. Arevik Musheghyan-Avetisyan, por su apoyo y asesoría en el desarrollo de mi estancia de investigación en el ICMAB-CSIC.

Quiero hacer un agradecimiento muy especial a la **Dra. Yasmín Esqueda Barrón**, por brindarme su amistad y por siempre motivarme a dar lo mejor de mí. Gracias por su apoyo logístico para realizar mi estancia de investigación en el extranjero con éxito.

Agradezco al Laboratorio Nacional de Microscopía Avanzada (LNMA)-CICESE y a la

Dra. Gabriela Guzmán Navarro por su apoyo y servicio brindado para la culminación de esta tesis.

Agradezco a los compañeros del laboratorio la Dra. Paulina Segovia, el Dr. Luis Felipe Devia, y el Lic. Noel Ramos, por su amistad y sus pláticas fructíferas que apoyaron al desarrollo de esta tesis.

Agradezco a la M.C. Aishwarya Chanady Babu por brindarme su amistad y hacer más cálidas las jornadas laborales en CICESE. Gracias por compartir tu tiempo y por seguirme en esos viajes express de fin de semana, gracias por abrirme los ojos de nuevo y permitirme sorprender por las cosas simples y maravillosas que pone la vida a nuestro alrededor.

También quiero agradecer a Carmen Ochoa y Cruz Luzanilla por su apoyo y todas esas muestras de cariño, gracias por alegrarme los días con su amistad y compañía en las reuniones y fiestas, nada sería igual sin ustedes, las quiero mucho. De igual manera gracias Marla Monjaraz por apoyarme y por compartir momentos cálidos en mi estancia en CICESE.

Agradezco al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California por abrirme sus puertas y darme la oportunidad de seguir preparándome en mi formación académica y profesional.

Quiero agradecer al Taller de Vela bajo la tutela de la M.C. Victoria Ramos y del C. Luis Alvarado por compartir su amistad y por darme la oportunidad de conocer el asombroso mundo del velerismo y la mar. Gracias por compartir lo que tanto aman conmigo y por brindarme todo su conocimiento.

Finalmente, agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por brindarme el apoyo económico para realizar mis estudios de maestría. No. de becario: 1035019.

Tabla de contenido

	Página
Resumen en español	ii
Resumen en inglés	iii
Dedicatoria	iv
Agradecimientos	v
Lista de figuras	x
Lista de tablas	xii
Capítulo 1. Introducción	
1.1. Antecedentes	1
1.2. Justificación	4
1.3. Objetivos	4
1.3.1. Objetivo General	4
1.3.2. Objetivos específicos	4
1.4. Estructura de la tesis	5
Capítulo 2. Procesamiento de materiales con láseres pulsados	
2.1. Láseres pulsados	6
2.2. Diferencias en el procesamiento de materiales con láseres continuos y pulsados	7
2.2.1. Ablación láser de sólidos en líquidos (LASL)	8
2.3. Técnicas de síntesis y adherencia de óxidos metálicos nanoestructurados	9
2.4. Parámetros relevantes en el procesamiento láser de materiales con láseres pulsados	10
2.4.1. Energía por pulso	10
2.4.2. Duración del pulso	11
2.4.3. Fluencia por pulso	11
2.4.4. Potencia pico	11
2.4.5. Irradiancia pico (I_p)	12
2.4.6. Fluencia Integrada	12
Capítulo 3. Metodología	
3.1. Propiedades del blanco metálico de manganeso	13
3.2. Fabricación de nanoparedes de grafeno (GNW) sobre acero inoxidable (SS) AIS304	13
3.3. Estación de procesamiento láser	14
3.4. Parámetros de irradiación para la síntesis de NPs de óxidos de Mn mediante la técnica LASL	16
3.5. Crecimiento de NPs de óxidos de Mn mediante irradiación láser de la superficie GNW	16
3.5.1. Precursor organometálico de manganeso	16
3.5.2. Nanopartículas de óxido de manganeso sintetizadas por LASL ..	18

3.6.	Técnicas de caracterización	19
3.6.1.	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	19
3.6.1.1.	Análisis de estructuras GNW	19
3.6.2.	Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS)	20
3.6.3.	Espectroscopía Raman	21
3.6.4.	Espectrofotómetro Ultravioleta-Visible	22
3.7.	Mediciones Electroquímicas	23
3.7.1.	Voltamperometría Cíclica (CV)	23
3.7.2.	Carga-Descarga Galvanostática (GCD)	25
3.7.3.	Parámetros experimentales para la caracterización electroquímica CV y GCD	25

Capítulo 4. Resultados

4.1.	Formación de nanopartículas de óxidos de manganeso sobre nanoparedes de grafeno	27
4.1.1.	Síntesis de nanopartículas de óxido de manganeso por la técnica LASL en agua oxigenada al 5%	27
4.1.1.1.	Espectros de absorbancia de nanopartículas de óxidos de manganeso	27
4.1.1.2.	Micrografías TEM de NPs de óxido de Mn y distribución de tamaños	28
4.1.1.3.	Espectroscopía Raman de NPs de óxidos de Mn sintetizadas por LASL	29
4.1.2.	Electrodos híbridos fabricados con NPs de óxidos de Mn sintetizadas por LASL	30
4.1.2.1.	Micrografías TEM de GNW con NPs de óxidos de Mn y distribución de tamaños	30
4.2.	Electrodos híbridos fabricados con precursor organometálico de manganeso al 5%	32
4.2.1.	Micrografías TEM de GNW con NPs de óxidos de Mn y distribución de tamaños	32
4.2.2.	Micrografías HRTEM de GNW con NPs de óxidos de Mn y distancias interplanares	36
4.2.3.	Defectos inducidos en las estructuras GNW por procesamiento láser	37
4.2.4.	Análisis EDS de los electrodos	42
4.2.5.	Aplicación: mediciones electroquímicas	44
4.2.6.	Voltamperometría cíclica y capacitancia superficial	44
4.2.7.	Carga-descarga galvanostática y capacitancia superficial	47

Capítulo 5. Discusión

Capítulo 6. Conclusiones

6.1.	Trabajo a futuro	51
------	----------------------------	----

Literatura citada	52
Anexo	58

Lista de figuras

Figura	Página
1. Esquema que representa el comportamiento de un láser de emisión continua y de emisión pulsada en función del tiempo.	6
2. Proceso LASL sobre un blanco.	8
3. Esquema que representa el proceso de síntesis y adhesión de NPs mediante el proceso LIHG.	10
4. Blanco de manganeso.	13
5. Configuración experimental utilizada para la síntesis de NPs de óxidos de Mn, así como para la fabricación de electrodos. LPfs-Láser pulsado de femtosegundos, Atn-Atenuador óptico, ME-Medidor de energía, BS-Divisor de haz, S-Espejo, L-Lente, Ir-Iris, Sol-Medio acuoso, GNW-Nanoparedes de grafeno, SG-Mesas de traslación Sigma, PEB-Plano equivalente al blanco, CCD-Cámara con dispositivo de carga acoplada y PC-Computadora portátil.	14
6. Síntesis de NPs de Mn_yO_x sobre GNW.	17
7. Preparación de muestra en rejilla TEM para análisis.	20
8. Principio de operación de la técnica EDS.	21
9. Principio de esparcimiento Raman.	22
10. Componentes básicos del espectrofotómetro.	22
11. Montaje experimental para mediciones electroquímicas que consiste en tres electrodos: contraelectrodo, electrodo-referencia, y de trabajo.	23
12. Convenciones para representar las mediciones CV.	24
13. Espectro de absorción de las nanopartículas de óxidos de Mn sintetizadas por LASL, con un tiempo de irradiación de 10 min.	28
14. a) Micrografía TEM y b) Distribución de tamaños de las NPs de óxidos de Mn obtenidas con una fluencia por pulso de $3.2 J/cm^2$, utilizando como medio de síntesis agua oxigenada al 5%.	29
15. Espectro Raman de las NPs de óxidos de Mn obtenidas por LASL.	30
16. Micrografías TEM y distribución de tamaños de las NPs de óxidos de Mn depositadas en las estructuras GNW para dos valores diferentes de la potencia promedio de irradiación.	31
17. Micrografía TEM de GNW sin irradiar.	32
18. Micrografías TEM y distribución de tamaños de las NPs de óxidos de Mn depositadas en las estructuras GNW, obtenidas con una potencia promedio fija de 800 mW y variando la velocidad de barrido (mm/s).	34
19. Micrografías TEM y distribución de tamaños de las NPs de óxidos de Mn depositadas en las estructuras GNW, obtenidas con una potencia promedio fija de 600 mW y variando la velocidad de barrido (mm/s).	35

Figura	Página
20. Micrografías HRTEM de NPs de óxidos de Mn depositadas sobre estructuras GNW, obtenidas con una potencia promedio fija de 800 mW y con una velocidad de barrido de 2 mm/s.	37
21. Espectro Raman de GNW sin irradiar e identificación de bandas.	38
22. $I(D)/I(G)$ contra FWHM (G) para los electrodos híbridos constituidos por GNW y NPs de óxido de manganeso a base de precursor organometálico de manganeso.	39
23. Espectro Raman de los electrodos con su correspondiente distancia interdefectos (L_D) y densidad de defectos (n_D).	40
24. Espectro EDS del electrodo híbrido V2P8.	42
25. Porcentaje de los elementos químicos presentes en los electrodos GNW. . .	43
26. Curvas de voltamperometrías cíclicas: a) Electrodo de referencia GNW , b) Electrodo híbrido V2P8 a diferentes velocidades de barrido para la ventana de potencial positiva 0.8 V.	44
27. Capacitancia superficial en función de la velocidad de barrido aplicada a GNW y los electrodos híbridos, en la ventana de potencial positiva 0.8 V. .	45
28. Curvas de voltamperometrías cíclicas: a) Electrodo de referencia GNW , b) Electrodo híbrido V2P8 a diferentes velocidades de barrido para la ventana de potencial negativa 0.8 V.	46
29. Capacitancia Superficial en función de la velocidad de barrido aplicada a GNW y los electrodos híbridos, en la ventana de potencial negativa 0.8 V. .	47
30. a) Curva de carga-descarga galvanostática para el electrodo híbrido V2P8 a diferentes corrientes, para la ventana de potencial positiva 0.8 V. b) Capacitancia superficial en función de distintas corrientes aplicadas a GNW y los electrodos híbridos.	48
31. a) Curva de carga-descarga galvanostática para el electrodo híbrido V2P8 a diferentes corrientes, para la ventana de potencial negativa 0.8 V. b) Capacitancia Superficial en función de distintas corrientes aplicadas a GNW y los electrodos híbridos.	48
32. Espectro UV-VIS del acetato de manganeso al 5%.	58
33. Espectro Raman de blanco metálico de manganeso.	58

Lista de tablas

Tabla	Página
1. Tipos de láseres pulsados y características (Mechede (2017);Amplitude-Laser (2022)).	7
2. Especificaciones del manganeso (Lesker, 2022).	13
3. Parámetros ópticos a la longitud de onda de 1030 nm para el precursor organometálico de manganeso al 5 % del peso.	17
4. Parámetros para la síntesis de NPs de óxidos de Mn sobre GNW mediante NPs obtenidas del precursor organometálico de manganeso al 5 % (VnPm).	18
5. Parámetros de síntesis de NPs de óxidos de Mn sobre GNW mediante NPs sintetizadas por LASL (PV2P8-PV2P6).	19
6. Fases de óxido de manganeso y cromo identificadas mediante HRTEM.	37

Capítulo 1. Introducción

En pleno siglo XXI se han desarrollado diversas tecnologías que demandan la eficiencia de almacenamiento de energía en diversos sistemas, como por ejemplo: vehículos eléctricos (híbridos), sistemas de energía renovable y dispositivos electrónicos portátiles (Siwal *et al.*, 2020; Chen *et al.*, 2020). Los materiales nanoestructurados han surgido como una opción atractiva para cubrir las necesidades tecnológicas de la actualidad, debido a las propiedades físicas, químicas y biológicas que pueden ser modificadas en estos materiales, obteniendo de esa manera un mejor rendimiento sobre sus contrapartes en cantidades en bulto.

Los nanomateriales (NMs) estructurados han tenido un interés considerable debido a sus posibles aplicaciones en diferentes campos como catálisis, supercapacitores, baterías y como otras fuentes de almacenamiento de energía (Shrestha *et al.*, 2020; Liu *et al.*, 2019; Wei *et al.*, 2020). En particular, la investigación orientada al desarrollo de capacitores electroquímicos (ECs) fabricados adicionando nanoestructuras de óxidos metálicos ha ido en aumento, ya que estos materiales presentan una aportación pseudocapacitiva comparado con los que solo contienen carbono (Kötz y Carlen, 2000; Burke, 2000). Los supercapacitores pueden ser aplicados en una variedad de sistemas de captura y almacenamiento de energía de manera independiente o combinados con baterías o celdas de combustible (Manisha *et al.*, 2013).

Los métodos convencionales para el desarrollo y fabricación de supercapacitores incluyen la depositación electroquímica y depositación por recubrimiento por pulverización (Manisha *et al.*, 2013). Por otra parte, la irradiación láser de pulsos cortos (nanosegundos) ha demostrado ser una alternativa eficiente y económica para la fabricación de supercapacitores de diversos materiales (Esqueda-Barrón *et al.*, 2021). En particular, a diferencia de los métodos químicos, el procesamiento láser de materiales con pulsos cortos no requiere de cuartos limpios o tratamientos químicos posteriores, y es escalable a nivel industrial.

1.1. Antecedentes

En una forma básica, un supercapacitor consta de dos electrodos separados por una membrana semipermeable. Los electrodos y el separador están impregnados con

una solución de electrolito, que permite el flujo de corriente entre electrodos al tiempo que evita que la corriente eléctrica descargue la celda (Fleischmann *et al.*, 2020). Los supercapacitores pueden ser clasificados en tres tipos: capacitor eléctrico de doble capa (EDLCs, por sus siglas en inglés), con pseudocapacitancia, y un tipo híbrido formado por un comportamiento EDLCs y pseudocapacitivo (Manisha *et al.*, 2013).

En los EDLCs, el mecanismo de liberación y almacenamiento de energía se basa en la separación de carga a nanoescala en la interfaz electroquímica formada entre un electrodo y un electrolito. El mecanismo de almacenamiento de carga no es Farádico, y por lo tanto no implica reacciones químicas de oxidación-reducción (redox). Los EDLCs tienen ciclos de vida relativamente largos porque solo se produce la transferencia de carga física (Manisha *et al.*, 2013). Por el contrario, los pseudocapacitores se basan en reacciones redox (procesos Farádicos) que involucran materiales de electrodos de alta energía basados en óxidos metálicos, carbonos dopados con metal o polímeros conductores (Fleischmann *et al.*, 2020). Estos electrodos permiten supercapacitores con mayor densidad de energía (Manisha *et al.*, 2013). Como resultado, la pseudocapacitancia generalmente proporciona mayor densidad de energía que los EDLCs (Fleischmann *et al.*, 2020). El supercapacitor híbrido, como su nombre indica, incorpora mecanismos tanto de EDLCs como pseudocapacitivos.

El primer supercapacitor fue desarrollado por General Electric en 1957, el cual estaba constituido por electrodos de carbono poroso y un electrolito acuoso (Becker, 1957). Posteriormente en 1969, SOHIO utilizó la capacitancia de doble capa de materiales de carbono, pero en un solvente no acuoso que proporcionaba un voltaje de operación más alto, resultando en una mayor densidad de energía (Boos, 1970). Otro tipo de supercapacitores fueron desarrollados usando películas de dióxido de rutenio (RuO_2) en una solución acuosa de H_2SO_4 , basada en sistemas redox de óxido sólido (Hadzi *et al.*, 1978; Trasatti y Buzzanca, 1971; Hadzi *et al.*, 1975). El rutenio ofrece una mayor capacitancia comparado con materiales a base de carbono y polímeros conductores (Galizzioli *et al.*, 1974), pero debido a su alta toxicidad y su elevado costo, esto limita la aplicación del rutenio a gran escala en supercapacitores.

Un grupo de materiales atractivos para el desarrollo de supercapacitores son los óxidos metálicos, estos materiales han sido implementados como electrodos en los supercapacitores (Kötz y Carlen, 2000; Burke, 2000; Zheng y Jow, 1995), ya que mues-

tran una aportación pseudocapacitiva y un tiempo de operación (reacciones redox) largo (Xia *et al.*, 2011). Se han explorado las propiedades de óxidos metálicos, tales como óxidos de manganeso, níquel, hierro y cerio (Esqueda-Barrón *et al.*, 2021; Xia *et al.*, 2011; Fleischmann *et al.*, 2020), los cuales han recibido mayor atención para ser aplicados en la industria. En particular, el óxido de manganeso es uno de los materiales más prometedores para el desarrollo de electrodos de supercapacitores, ya que se ha reportado que permite un buen rendimiento capacitivo y es relativamente económico y seguro para el medio ambiente (Xia *et al.*, 2011). Por esta razón el óxido de manganeso nanoestructurado ha sido objeto de estudio para el desarrollo de supercapacitores (Xia *et al.*, 2011). Este óxido ha sido sintetizado por diferentes métodos, como sol-gel (Chen *et al.*, 2009), depósito electroquímico (Chou *et al.*, 2006), depósito por pulverización catódica (Nam y Kim, 2005), depósito físico de vapor (Wei *et al.*, 2011) y depósito de baño químico (Xia *et al.*, 2009).

Una técnica atractiva para la síntesis de nanopartículas (NPs) de MnOx es la ablación láser de sólidos en líquidos (LASL, por sus siglas en inglés), la cual se caracteriza por ser un procedimiento sencillo, donde durante la ablación se producen múltiples procesos físicos y químicos que no requieren de tratamientos adicionales (Semaltianos, 2010; Mafuné *et al.*, 2013; Xiao *et al.*, 2017). Esta técnica consiste en hacer incidir un haz láser enfocado sobre la superficie de un blanco (del metal en bulto) inmerso en un líquido que por lo general es agua destilada o acetona (Reyes *et al.*, 2017), el material removido por ablación láser se reestructura formando NPs en la solución acuosa. Estas NPs sintetizadas por LASL podrían depositarse sobre un material funcional para utilizarse como electrodos de supercapacitores. Existe otro método alternativo para la fabricación de supercapacitores que se basa en depositar nanoparedes de grafeno en sustratos de acero inoxidable, el cuál se sumerge en una solución acuosa de precursor organometálico y por medio de irradiación láser se sintetizan y adhieren las NPs de óxidos metálicos en la superficie de las nanoparedes del grafeno (Esqueda-Barrón *et al.*, 2021; Xia *et al.*, 2011).

Los parámetros experimentales importantes para la generación y control del tamaño de las NPs (Amendola y Meneghetti, 2013), son la fluencia, la longitud de onda, el tiempo de irradiación, el número de pulsos aplicados y la duración del pulso de la fuente láser utilizada.

1.2. Justificación

El grupo de procesamiento láser de materiales con pulsos ultracortos del departamento de óptica del CICESE, cuenta con una colaboración con el grupo de procesamiento láser del Instituto de Ciencia de los Materiales de Barcelona (ICMAB-CSIC), donde en conjunto se ha explorado la fabricación de supercapacitores electrolíticos. Los materiales están constituidos por sustratos con nanoparedes de grafeno (GNW, por sus siglas en inglés) y diversos precursores organometálicos entre ellos níquel, manganeso, hierro y cerio. Además se han investigado los parámetros de irradiación para generar distintos óxidos metálicos en los GNW.

En este contexto, resulta de gran interés investigar las propiedades de estos supercapacitores para ser aplicados en dispositivos dedicados al almacenamiento de energía. Cabe mencionar que el desarrollo de estos dispositivos mediante la técnica LASL aún no ha sido explorada y es por ello la relevancia de esta investigación.

Por otra parte, se busca que esta técnica reduzca los tiempos de producción y los costos, ya que las técnicas de fabricación actuales son complejas y costosas.

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo General

Estudiar la síntesis de nanopartículas de óxidos metálicos (como el óxido de manganeso) sobre nanoparedes de grafeno mediante irradiación láser de pulsos ultracortos.

1.3.2. Objetivos específicos

- Estudiar la síntesis y adherencia de nanopartículas de óxido de manganeso sobre las nanoparedes de grafeno a partir de precursores de compuestos organometálicos en solución acuosa.
- Estudiar la síntesis y adherencia de nanopartículas de óxido de manganeso sobre las nanoparedes de grafeno mediante nanopartículas de óxido de manganeso

sintetizadas previamente por ablación láser de sólidos en líquidos.

- Caracterizar el desempeño de almacenaje de carga en las muestras preparadas con los dos métodos.

1.4. Estructura de la tesis

- En el **capítulo 1** se presenta una introducción a los supercapacitores y su fabricación, donde se expone el estado del arte de estos dispositivos en las últimas décadas. Asimismo, se presenta la justificación y objetivos de este trabajo de investigación.
- En el **capítulo 2** se realiza una descripción de los conceptos y parámetros básicos en el procesamiento láser de materiales, y se discuten los efectos físico-químico presentes en la interacción del láser con la materia.
- En el **capítulo 3** se plantea la metodología utilizada para la formación de nanopartículas de óxido de manganeso sobre la superficie de nanoparedes de grafeno. En este capítulo se describe detalladamente la estación de procesamiento láser y los parámetros de síntesis utilizados. Finalmente, se exponen las técnicas para la caracterización de las muestras sintetizadas (HRTEM, EDS, micro-Raman, UV-VIS,) así como para las pruebas electroquímicas (voltamperometría cíclica y carga-descarga galvanostática) para evaluar su aplicación en dispositivos de almacenamiento de carga.
- En el **capítulo 4** se presentan los resultados y discusión para los electrodos híbridos obtenidos mediante el procesamiento láser así como su rendimiento como supercapacitores (pruebas electroquímicas).
- Por último, las conclusiones sobre el estudio llevado a cabo en esta tesis y las propuestas de investigación a futuro, se presentan en el **capítulo 5**.
- En el **Anexo** se presentan datos complementarios a los descritos en los capítulos anteriores, los cuales se consideran de relevancia.

Capítulo 2. Procesamiento de materiales con láseres pulsados

En este capítulo se describen los conceptos básicos del procesamiento láser de materiales con pulsos ultracortos así como las técnicas utilizadas para la síntesis de óxidos metálicos de manganeso en GNW, la cual se basa en la interacción luz-materia.

2.1. Láseres pulsados

En 1917 Einstein publicó los principios básicos de la emisión estimulada de radiación (Einstein, 1917), sentando las bases para el desarrollo del primer láser en 1960 por Maimann (Maimann, 1960). Hoy en día, el desarrollo de láseres, capaces de operar sobre un extenso rango de longitudes de onda, y con altas intensidades, ha conducido a un amplio conjunto de aplicaciones científicas y tecnológicas que le hacen aparecer como una herramienta indispensable para el desarrollo tecnológico.

Actualmente, los láseres se pueden clasificar por su modo temporal de emisión en dos tipos: de emisión continua (CW, por sus siglas en inglés) y pulsados. El primero emite luz de forma continua, es decir, que tiene una potencia de haz estable en el tiempo (Ferros-Planes, 2018). Por otra parte, los láseres pulsados emiten luz en forma de pulsos energéticos de cierta duración y con potencias pico mayores comparado con el láser CW (Ferros-Planes, 2018), como se observa en la Figura 1.

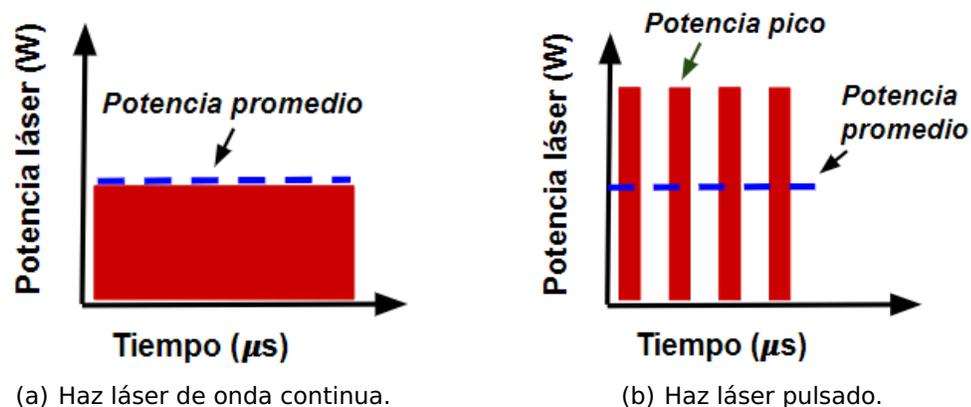


Figura 1. Esquema que representa el comportamiento de un láser de emisión continua y de emisión pulsada en función del tiempo.

Dentro de los láseres pulsados, estos se pueden clasificar de acuerdo a la duración

del pulso. Los láseres de pulsos cortos tienen duraciones de nanosegundos (*ns*) y los ultracortos emiten pulsos del orden de picosegundos (*ps*) y femtosegundos (*fs*). En la Tabla 1 se muestran algunas características de ellos.

Tabla 1. Tipos de láseres pulsados y características (Mechede (2017);Amplitude-Laser (2022)).

Láser	Longitud de onda (λ)	Duración del pulso
Nd:YAG	1064 nm	5-7 ns
Helio-Neón	633 nm	150 ps
Diodo GaAs	850 nm	20 ps
Nd:YLF	1047 nm	2 ps
Nd: vidrio	1051 nm	60 fs
Ti-zafiro	900 nm	20 fs
NACL-OH ⁻	1600 nm	4 fs
Fibra óptica	1030 nm	270 fs

2.2. Diferencias en el procesamiento de materiales con láseres continuos y pulsados

En el procesamiento de materiales con láseres CW, el calor generado por la irradiación puede penetrar en el bulto del material debido a los tiempos de irradiación largos (típicamente $>1 \mu s$) y con ello generar un incremento de temperatura en el material (Palneedi *et al.*, 2018). El impacto térmico característico de los láseres CW permite procesos de soldadura y corte de diversos materiales. Sin embargo, los láseres CW no son ideales para el procesamiento de dispositivos electrónicos que requieran de interacciones térmicas localizadas y procesos de oxidación-reducción durante las reacciones fototérmicas (Palneedi *et al.*, 2018).

La motivación de utilizar láseres de pulsos ultracortos, se debe a la reducción gradual de las reacciones térmicas así como la localización de la energía en el material, lo que permite un procesamiento más preciso. En particular, se ha demostrado que los láseres de pulsos ultracortos (fs-ps) son una herramienta atractiva y eficiente, para producir transiciones de fase de sólido a líquido así como de composición química (Esqueda, 2018).

En las interacciones láser-materia, los láseres pulsados de femtosegundos permiten una rápida liberación de energía al material (del orden de ps) que es significativamen-

te más rápida que el tiempo de expansión del plasma (de ns a μ s) (Kaligar *et al.*, 2022), consiguiendo que la temperatura local aumente rápidamente a temperaturas tan altas como 6000 °C (Huang *et al.*, 2015). Estos factores permiten el uso de láseres ultrarrápidos en procesos de manufactura de alta calidad con una mínima disipación de calor más allá de la zona donde incide el haz láser en el material.

2.2.1. Ablación láser de sólidos en líquidos (LASL)

En los últimos años, la técnica LASL ha sido de gran interés para la generación de NMs debido a su versatilidad, bajo costo y facilidad de ejecución (Amendola y Meneghetti, 2009). En la Figura 2 se describe gráficamente la técnica LASL. El proceso comienza con la absorción del láser pulsado que incide en el blanco, después una pluma de plasma que contiene el material ablacionado se expande en los alrededores del medio acuoso, acompañada de la emisión de una onda de choque. Durante la expansión la pluma de plasma se enfría y el material extraído se recombina para formar las nanoestructuras. Este fenómeno genera una burbuja de cavitación, la cual se expande en el medio líquido y posteriormente colapsa en una escala de tiempo del orden de microsegundos (Amendola y Meneghetti, 2013) quedando en el medio acuoso las NPs sintetizadas en forma de un coloide.

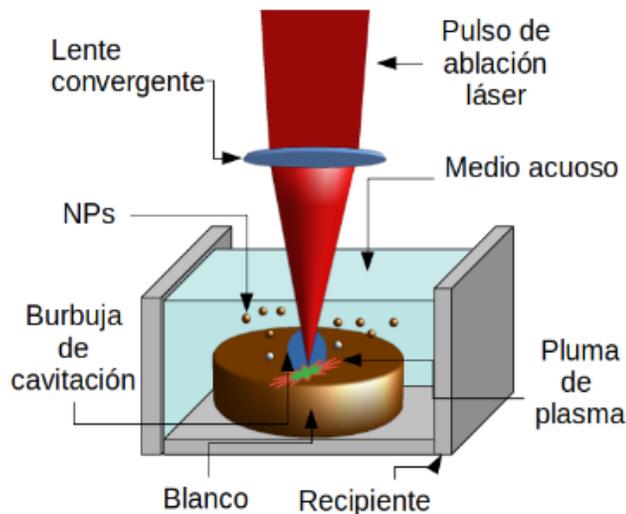


Figura 2. Proceso LASL sobre un blanco.

Diversos grupos de investigación han utilizado la técnica LASL para sintetizar NPs de materiales como: plata (Arias *et al.*, 2019), zinc (Esqueda, 2018), hierro (Kanitz

et al., 2016), en los cuales se ha demostrado que el medio líquido tiene un rol significativo en la formación de NPs (Amendola *et al.*, 2006). La elección del líquido dependerá del tipo de NPs que se desea sintetizar. Por ejemplo, para la formación de óxidos de molibdeno se ha utilizado agua desionizada y peróxido de hidrógeno (Camacho *et al.*, 2004).

2.3. Técnicas de síntesis y adherencia de óxidos metálicos nanoestructurados

Existen diversos métodos convencionales para el crecimiento de óxidos metálicos, algunos de ellos se basan en procesos hidrotérmicos, los cuales requieren de microambientes controlados. Para lograrlo se utilizan reactores donde se incrementa la temperatura y la presión del sistema. Posteriormente se llevan a cabo tratamientos químicos, esto con la finalidad de remover impurezas en la muestra y mejorar las propiedades de los óxidos metálicos (Zhao *et al.*, 2017; Chen y Xue, 2015). Una desventaja de este tipo de técnicas es el tiempo necesario para sintetizar óxidos metálicos ya que se requiere de un tiempo de hasta 12 hr (Hu *et al.*, 2015), para obtener un material funcional.

Como alternativa para la síntesis, crecimiento y adherencia de óxidos metálicos en superficies, se ha explorado el procesamiento de materiales con láser (Yeo *et al.*, 2013, 2015; Esqueda-Barrón *et al.*, 2021), en donde se producen procesos químicos y físicos en tiempos muy cortos y no se requiere de ambientes controlados (Esqueda-Barrón *et al.*, 2021). El método se basa en enfocar un haz de luz láser sobre la superficie de un material funcional, el cual está inmerso en un precursor organometálico (ver Figura 3).

La síntesis y adherencia de las NPs de óxidos metálicos en la superficie se debe a procesos fotoquímicos y fototérmicos que ocurren durante la irradiación láser, fenómeno denominado como crecimiento hidrotérmico inducido por láser (LIHG, por sus siglas en inglés) (Yeo *et al.*, 2013).

En los últimos años, diversos grupos de investigación han utilizado el procesamiento láser de materiales para la síntesis de óxidos metálicos de metales de transición como: ZnO_x (Yeo *et al.*, 2013), TiO_x (Yeo *et al.*, 2015), NiO_x (Pérez Del Pino *et al.*,

2017b), CeO_x (Esqueda-Barrón *et al.*, 2021) y MnO_x (Pérez Del Pino *et al.*, 2017a), en los cuales se ha demostrado que las condiciones de irradiación láser tienen un rol significativo en la formación y adherencia de NPs.

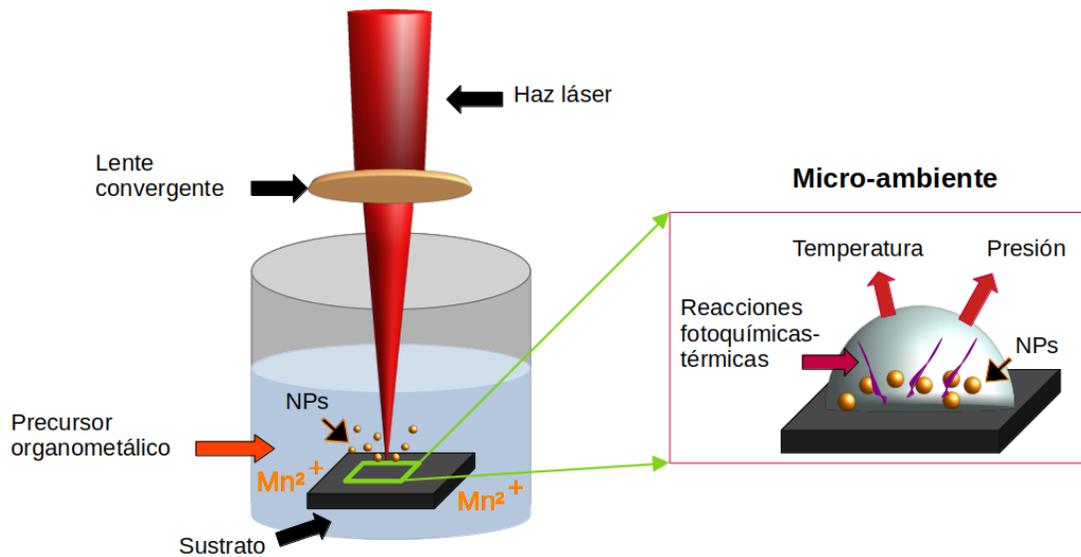


Figura 3. Esquema que representa el proceso de síntesis y adhesión de NPs mediante el proceso LIHG.

2.4. Parámetros relevantes en el procesamiento láser de materiales con láseres pulsados

Para el procesamiento de materiales con láseres pulsados es importante definir los parámetros característicos de esta fuente de luz, que son los siguientes:

2.4.1. Energía por pulso

La energía por pulso se determina dividiendo la potencia promedio por la tasa de repetición. La cantidad resultante es la energía, en Joules, contenida en cada pulso láser (Paschotta, 2008) y se puede expresar como:

$$E_p = \frac{P_{av}}{R_{rep}}, \quad (1)$$

donde E_p es la energía en Joules por pulso, P_{av} es la potencia promedio en Watts y finalmente R_{rep} es la tasa de repetición en pulsos por segundo (Hz).

2.4.2. Duración del pulso

La duración del pulso τ_p se define como el ancho completo a la mitad del máximo (FWHM, por sus siglas en inglés) del perfil de intensidad en el tiempo (Wolfgang, 2006), es decir, el ancho del pulso, ver Figura 1. En este trabajo se utilizaron pulsos ultracortos con una duración temporal del orden de 270 fs.

2.4.3. Fluencia por pulso

En óptica, la fluencia por pulso F_p de un láser es la energía depositada por unidad de área. Sus unidades más comunes son J/cm^2 (Paschotta, 2008) y se expresa como:

$$F = \frac{E_p}{A}, \quad (2)$$

donde A corresponde al área de la sección transversal del haz que incide sobre el material en cm^2 y E_p es la energía por pulso del láser en Joules. La determinación experimental de la fluencia por pulso requiere de una medición de la sección transversal del haz láser (cintura del haz) sobre el material de interés.

2.4.4. Potencia pico

La potencia es la cantidad de trabajo que se realiza por unidad de tiempo. Particularmente, la potencia de un pulso óptico varía con el perfil temporal del pulso; su máximo se denomina potencia pico. Debido a las cortas duraciones de pulso que son posibles con pulsos ópticos, las potencias pico pueden llegar a ser muy altas incluso para pulsos moderadamente energéticos (Paschotta, 2008).

Dada la energía por pulso (E_p) y la duración del pulso (τ_p), se define la potencia pico (Paschotta, 2008) como se muestra a continuación:

$$P_p = \frac{E_p}{\tau_p}, \quad (3)$$

donde P_p es la potencia pico en Watts, E_p es la energía por pulso en Joules y finalmente, τ_p es la duración del pulso en segundos.

2.4.5. Irradiancia pico (I_p)

La irradiancia pico cuantifica la energía depositada por unidad de tiempo en la superficie del material por unidad de área. Las unidades de la I_p son $J/s \cdot cm^2$, y es expresada como:

$$I_p = \frac{E_p}{A\tau_p}, \quad (4)$$

donde E_p es la energía por pulso en Joules, A es el área de la sección transversal del haz láser y τ_p es la duración del pulso.

2.4.6. Fluencia Integrada

La fluencia integrada (IF, por sus siglas en inglés) es una cantidad que cuantifica la fluencia acumulada por unidad de área debido a la fluencia por pulso y la velocidad de barrido del láser sobre el material. Las unidades de la IF son J/cm^2 , y se calcula a partir de la siguiente expresión:

$$IF = \frac{NP}{vD}, \quad (5)$$

donde N es el número de traslape por traza del láser definido como el diámetro del haz láser entre el espaciado traza a traza ($\frac{D}{5}$), P es la potencia promedio en Watts, v es la velocidad de barrido del láser en cm/s , y finalmente D es el diámetro del haz láser en centímetros (Esqueda-Barrón *et al.*, 2021).

Capítulo 3. Metodología

3.1. Propiedades del blanco metálico de manganeso

El manganeso (Mn) es uno de los metales más abundantes en los suelos, donde se presenta como óxido e hidróxido. Es un metal difícil de fundir, pero se oxida fácilmente cuando reacciona con el agua (similar al hierro) y se disuelve en ácidos diluidos. El manganeso se usa comúnmente para hacer filamentos eléctricos y para la producción de semiconductores, celdas de combustible y sensores (Lesker, 2022). A continuación se enlistan las propiedades de manganeso;

Tabla 2. Especificaciones del manganeso (Lesker, 2022).

Especificaciones	Manganeso
Símbolo químico	Mn
Peso atómico	54.93
Número atómico	25
Color	Café
Conductividad térmica	7.8 W/m*K
Punto de fusión (°C)	1244
Coefficiente de expansión térmica	21.7 x 10 ⁻⁶ K
Densidad teórica (gr/cm ³)	7.2

Para los objetivos de este trabajo se utilizó un blanco de manganeso de la compañía Lesker Kurt. El blanco metálico cuenta con un diámetro de 2 pulgadas y espesor de 0.25 pulgadas. Las especificaciones del material se muestran en la Tabla 2.



Figura 4. Blanco de manganeso.

3.2. Fabricación de nanoparedes de grafeno (GNW) sobre acero inoxidable (SS) AIS304

Las estructuras GNW se fabricaron en la Universidad de Barcelona, las cuales se crecieron en sustratos de acero inoxidable AIS304 utilizando la técnica de deposición

química de vapor mejorada con plasma (PECVD, por sus siglas en inglés), este método de fabricación es utilizado para la síntesis de películas delgadas y en este caso se utilizó para el depósito de redes de grafito en áreas extendidas.

3.3. Estación de procesamiento láser

En la Figura 5, se muestra el esquema del arreglo experimental utilizado para la síntesis de NPs de óxidos de Mn así como para la fabricación de electrodos. La estación de procesamiento láser cuenta con un láser comercial Satsuma Amplitude HP2, el cual está compuesto por un sistema de amplificación de fibra óptica de cristal fotónico dopado con Iterbio. Este láser tiene una longitud de onda central a 1030 nm, y es capaz de generar pulsos con duración de $\tau=270$ fs. La frecuencia de repetición del láser puede ser modulada en un intervalo que cubre frecuencias menores a 2 MHz.

El procesamiento láser de los materiales consiste en enfocar el haz láser de femtosegundos (línea punteada roja) con incidencia normal sobre el blanco (Mn o GNW) inmerso en un medio acuoso. En este trabajo se utilizaron frecuencias de repetición de 200 y 500 kHz.

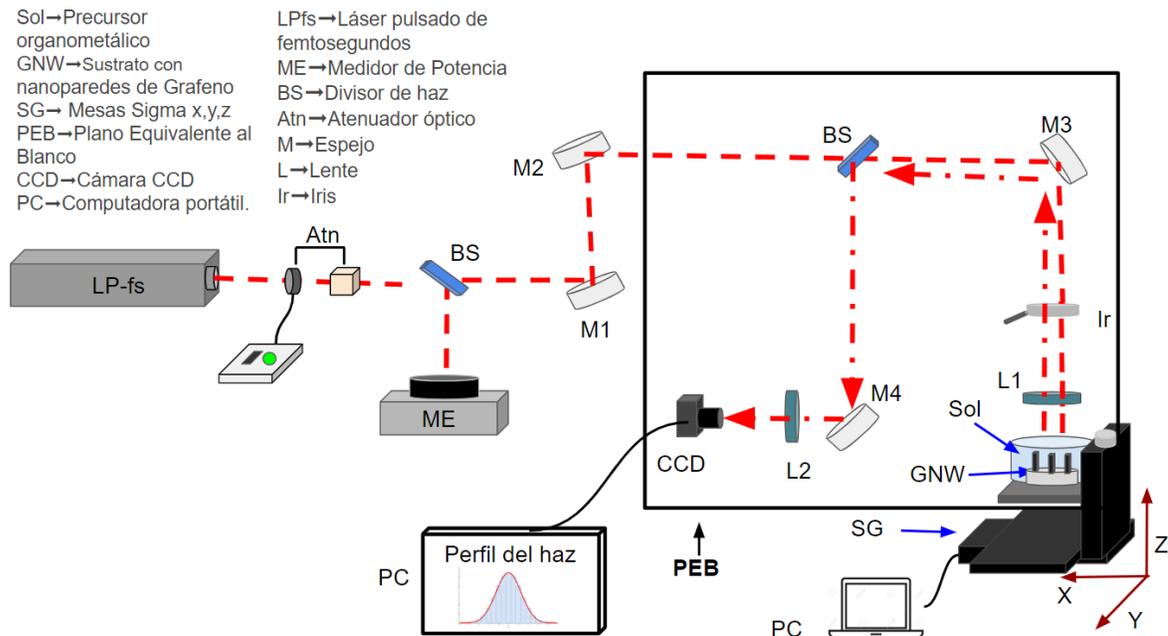


Figura 5. Configuración experimental utilizada para la síntesis de NPs de óxidos de Mn, así como para la fabricación de electrodos. LPfs-Láser pulsado de femtosegundos, Atn-Atenuador óptico, ME-Medidor de energía, BS-Divisor de haz, S-Espejo, L-Lente, Ir-Iris, Sol-Medio acuoso, GNW-Nanoparedes de grafito, SG-Mesas de traslación Sigma, PEB-Plano equivalente al blanco, CCD-Cámara con dispositivo de carga acoplada y PC-Computadora portátil.

El arreglo experimental cuenta con un atenuador óptico, el cual se encuentra a la salida del láser y consta de una placa retardadora de media onda y un polarizador lineal. La orientación de los ejes principales de la placa retardadora con respecto al eje del polarizador permiten una mayor o menor transmisión del haz láser. La placa retardadora se manipula con una montura rotatoria controlada electrónicamente, ver Figura 5.

En el montaje experimental se cuenta con dos lentes, ver Figura 5. La lente L1 tiene una doble función, la primera es enfocar el haz láser incidente sobre la superficie del blanco, la segunda es coleccionar y colimar la luz retro-reflejada. La lente L2 recibe el haz retro-reflejado y colimado y lo enfoca sobre la cámara CCD. Este sistema conocido como plano equivalente al blanco (PEB) permite obtener la localización exacta de la cintura del haz incidente con respecto a la superficie del blanco, además la imagen del haz en el CCD permite obtener la distribución espacial de intensidad en la superficie del blanco.

Para garantizar que los pulsos no inciden en el mismo sitio la muestra se debe mantener en movimiento constante, por ello la base donde está montada la muestra tiene libertad de desplazamiento en tres direcciones ortogonales entre sí (x , y , z), y es posible además variar la velocidad de la montura en uno o varios ejes, ver Figura 5.

En este experimento la captura de las imágenes se llevó a cabo con una cámara CCD (Thorlabs DCC1645C). Para evitar algún daño durante la medición, la cámara fue acompañada de filtros de densidad neutra cuya densidad óptica (OD) total fue de 1.1.

El láser incidente se analizó con el fin de obtener el área de la cintura del haz sobre la muestra. Para ello, se midió el perfil de intensidad. Puesto que se trabaja con un haz Gaussiano, se hizo un ajuste del perfil de intensidad del haz para medir su diámetro. Se usó el valor del ancho a la mitad del máximo (FWHM, por sus siglas en inglés) del ajuste. Posteriormente con el valor de FWHM se obtuvo el diámetro del haz y con ello el área de la sección transversal.

Para la medición de la potencia promedio sobre la muestra, se utilizó una esfera integradora marca *Thorlabs* modelo S142C, la cual se conecta a un medidor de potencia de la marca *Thorlabs* modelo PM320E, en el controlador del medidor se configuró la longitud de onda de detección (1030 nm) y la escala de potencia requerida.

3.4. Parámetros de irradiación para la síntesis de NPs de óxidos de Mn mediante la técnica LASL

Para la síntesis de NPs de óxido de Mn mediante la técnica LASL, se utilizaron lentes plano-convexas con distancia focal de 50 mm (L1) y 300 mm (L2). En los experimentos se mantuvo una fluencia por pulso constante de 3.2 J/cm^2 a una frecuencia de repetición de 200 kHz. La síntesis se realizó en una solución acuosa combinando 5 % de agua oxigenada más 95 % de agua destilada (PHCOM 5 %). Sobre el blanco metálico de Mn se vertieron 12 mililitros de PHCOM 5 % formándose una columna vertical de solución acuosa de 4 mm. Finalmente, se irradió el blanco metálico durante 10 minutos y se resguardo la suspensión coloidal de NPs.

3.5. Crecimiento de NPs de óxidos de Mn mediante irradiación láser de la superficie GNW

A continuación se describen los dos métodos utilizados para evaluar la síntesis y adherencia de NPs de óxidos de Mn sobre las estructuras GNW mediante:

1. Preparación de precursor organometálico.
2. NPs de óxidos de Mn sintetizadas previamente por LASL.

3.5.1. Precursor organometálico de manganeso

Los sustratos GNW se recortan con ayuda de una tijera de la marca SWISS, obteniendo de esa manera cuadrados con dimensiones de 1 cm x 1 cm para su procesamiento láser posterior.

Para la síntesis de óxidos de manganeso, se preparó una solución de sales organometálicas de manganeso como precursor diluido en agua desionizada. El precursor utilizado fue *manganese (II) acetate* 98 %, de la marca Sigma-Aldrich. Se trabajó con un concentración del precursor al 5 % del peso, utilizando 100 mg de manganeso y tres mililitros de agua desionizada. Para asegurar la dilución del precursor se sometió

la solución en el recipiente a un baño ultrasónico durante 15 min. El equipo utilizado fue un Ultrasonic cleaner modelo 97043-972 a frecuencia de operación de 35 kHz.

Para determinar las propiedades ópticas del precursor diluido se midió el espectro de absorción del precursor utilizando un espectrómetro Cary 60 UV-Vis, marca Agilent. El espectro se midió en el intervalo de 190 nm a 1200 nm (ver Anexo A). A partir del espectro de absorción se determinaron los siguientes parámetros ópticos del precursor: coeficiente de absorción, transmitancia y distancia de penetración óptica, que se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 3. Parámetros ópticos a la longitud de onda de 1030 nm para el precursor organometálico de manganeso al 5 % del peso.

Precursor	λ (nm)	T (%)	α (cm^{-1})	d (cm)
Manganeso	1030 nm	98.6	0.0138	72.4

Las muestras GNW se utilizaron como material base para la síntesis y adhesión de óxidos de manganeso en su superficie, obteniendo como resultado la fabricación de electrodos. Cada GNW fue fijado con cinta doble cara de la marca Scotch en un vaso de precipitado de 10 ml, en el cual se vertió el precursor diluido. La altura de la solución por encima del GNW fue de 1 cm.

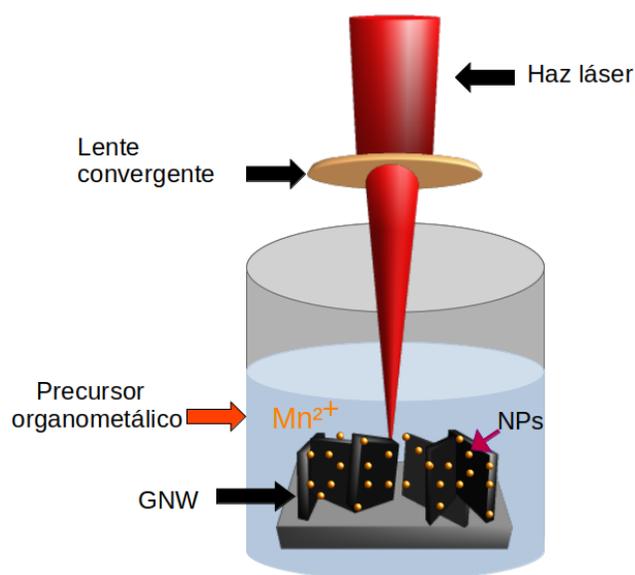


Figura 6. Síntesis de NPs de Mn_2O_3 sobre GNW.

Para el procesamiento láser de las estructuras GNW se utilizó un láser de fibra óp-

tica de la marca Amplitude, modelo Satsuma. El sistema láser emite en la longitud de onda central de 1030 nm con una duración del pulso de 270 fs, ver Figura 5. El diámetro de la cintura del haz (Gaussiano) enfocado sobre la muestra fue de 105 μm y se aplicaron energías por pulso en un rango de 1.2-1.6 μJ . Se trabajó con una frecuencia de repetición por pulso de 500 kHz y con una velocidad de barrido láser de 2, 4 y 6 mm/s. En la Tabla 4 se encuentran los parámetros experimentales utilizados, en ella se muestra la fluencia integrada (IF) utilizada para cada electrodo híbrido sintetizado.

Tabla 4. Parámetros para la síntesis de NPs de óxidos de Mn sobre GNW mediante NPs obtenidas del precursor organometálico de manganeso al 5 % (VnPm).

Etiqueta	Velocidad de barrido (mm/s)	Potencia_{av} (mW)	IF (J/cm²)
V2P8	2	800	727.2
V2P6	2	600	545.4
V4P8	4	800	363.6
V4P6	4	600	272.7
V6P8	6	800	242.4
V6P6	6	600	181.8

Una vez terminado el procesamiento láser en las muestras de GNW, estas se limpiaron con agua desionizada para remover el precursor diluido que haya quedado como residuo en el material, y finalmente con ayuda de aire comprimido se secó la muestra.

3.5.2. Nanopartículas de óxido de manganeso sintetizadas por LASL

Para estudiar la síntesis de NPs de óxidos de Mn previamente sintetizadas por LASL (ver sección 3.4) sobre las muestras de GNW, se utilizó una metodología similar a la descrita en la sección 3.5.1, con la única diferencia que el precursor organometálico acuoso fue sustituido por la solución coloide de NPs de óxido de Mn, la cual previamente se sometió a un baño ultrasónico durante 10 min, esto con el objetivo de dispersar los cúmulos de NPs de óxidos de Mn formados en la solución coloide. El equipo utilizado fue un Ultrasonic Cleaner modelo 97043-972 a una frecuencia de operación de 35 kHz. Una vez dispersada la solución coloide se procedió a verter esta sobre la muestra de GNW en el vaso de precipitado, y se inició con las irradiaciones láser, los parámetros

experimentales se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5. Parámetros de síntesis de NPs de óxidos de Mn sobre GNW mediante NPs sintetizadas por LASL (PV2P8-PV2P6).

Etiqueta	Velocidad de barrido (mm/s)	Potencia_{av} (mW)	IF (J/cm²)
PV2P8	2	800	727.2
PV2P6	2	600	545.4

3.6. Técnicas de caracterización

A continuación se describen las técnicas empleadas para la caracterización morfológica, composición química y estructural de los óxidos de manganeso depositados en las GNW.

3.6.1. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Para el análisis morfológico y de estructura cristalina de los óxidos de manganeso sintetizados y adheridos en el GNW, se utilizó un Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM, por sus siglas en inglés). Este equipo utiliza un haz de electrones que atraviesa la muestra a estudiar y posteriormente, a través de una serie de lentes electromagnéticas, da lugar a una imagen ampliada. Esta imagen pasa a su vez por una lente proyectora hasta una pantalla de material fluorescente, que brilla al recibir el impacto de los electrones. En este trabajo se utilizó un microscopio TEM modelo H-7500, de la marca HITACHI, así como un HRTEM modelo JEOL 2100, este último para la obtención de micrografías de alta resolución.

3.6.1.1. Análisis de estructuras GNW

Para el depósito de material GNW en las rejillas de análisis TEM se utilizó el siguiente procedimiento:

- Se depositaron 50 μL de alcohol isopropílico al 99.5 % en un recipiente con ayuda de una micropipeta.

- Se raspó la superficie GNW procesada con láser utilizando una navaja quirúrgica, y se aseguró que en todo momento el material removido se precipitará en el alcohol.
- Utilizando la micropipeta se depositó el GNW suspendido en el medio sobre una rejilla de cobre de malla 300. Se removió el excedente del líquido con papel secante, pasando el papel por debajo de la rejilla. De esta forma se asegura que el material quedara atrapado en la superficie de la rejilla. Finalmente, se esperó el tiempo suficiente para que el alcohol residual se evaporara, ver Figura 7.

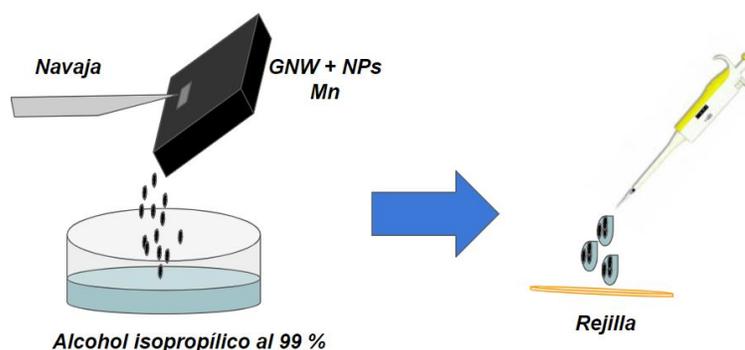


Figura 7. Preparación de muestra en rejilla TEM para análisis.

3.6.2. Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS)

Para el análisis de composición elemental así como de la distribución de los elementos en las muestras GNW se obtuvieron micrografías con un espectrómetro de energía dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés).

El principio de funcionamiento de este equipo se basa en incidir un haz de electrones acelerado sobre la superficie del material. El haz de electrones acelerado impacta un electrón en un orbital del elemento químico presente en la muestra, provocando que un electrón del material se desprenda del orbital. Este espacio electrón-hueco es ocupado por un electrón de un orbital de mayor energía, en esa transición de orbitales hay una liberación de energía en forma de Rayos-X, la cual es colectada por un detector. La energía liberada en Rayos-X depende de la diferencia de energía entre los orbitales y es característica de cada elemento químico. En este trabajo se utilizó un detector EDS Oxford INCA XStream 2.

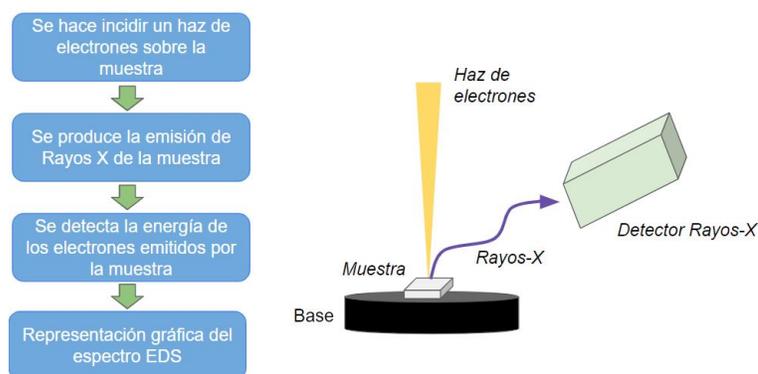


Figura 8. Principio de operación de la técnica EDS.

3.6.3. Espectroscopía Raman

Para determinar el daño o modificación en las estructuras GNW procesadas con láser se utilizó la espectroscopía Raman. La espectroscopía Raman es una técnica óptica no destructiva para el análisis químico, la cual provee información acerca de la estructura cristalina o molecular de un compuesto. Esta se basa en la interacción de la luz con los enlaces químicos del material.

Cuando un haz láser de alta intensidad incide sobre una molécula, distintos tipos de esparcimiento pueden ocurrir. El tipo de esparcimiento observado depende de cómo la molécula vuelve a su estado inicial de energía después de la excitación. Los tres tipos de esparcimiento que se pueden observar son: 1) la luz se esparce elásticamente conservando la longitud de onda del haz incidente (esparcimiento Rayleigh) 2) parte de la luz se esparce inelásticamente con una longitud de onda mayor comparado con el haz incidente (esparcimiento Raman Stokes) y 3) la luz se esparce superelásticamente con una longitud de onda menor comparada con el haz incidente. La luz esparcida que cuenta con una longitud de onda diferente a la del láser (incidente) contiene información acerca de los modos vibracionales específicos del compuesto, ver Figura 9.

En este trabajo se utilizó un espectrómetro Raman marca *LambdaSolutions*, modelo *Dimension – P2*. La longitud de onda del láser es de 532 nm y el rango espectral de la señal se encuentra entre 190-3100 cm^{-1} . El análisis se realizó en 10 posiciones de la muestra GNW procesada por láser, con un tiempo de adquisición de 30 segundos

para optimizar la razón señal a ruido.

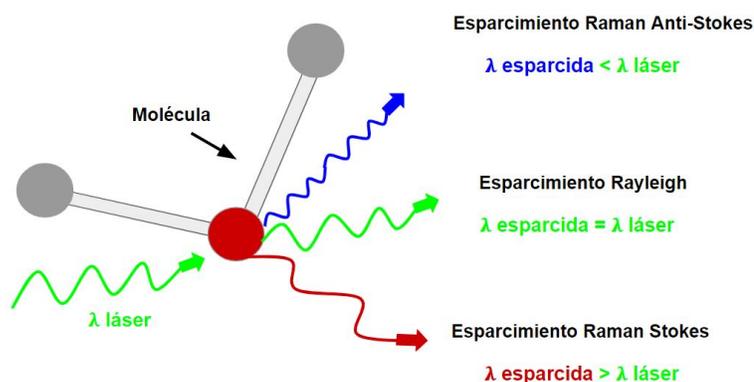


Figura 9. Principio de esparcimiento Raman.

3.6.4. Espectrofotómetro Ultravioleta-Visible

Para el estudio de las propiedades ópticas del precursor organometálico de manganeso y de las NPs de óxidos de manganeso, se utilizó un espectrofotómetro modelo Cary 60 UV-Vis, marca Agilent.

El principio de operación de un espectrofotómetro se muestra en la Figura 10, este equipo transmite un haz colimado de luz que pasa a través de un monocromador (prisma) para dividirlo en varias componentes de longitud de onda (componentes espectrales). Un selector de longitud de onda (ranura) transmite sólo las longitudes de onda deseadas y el fotodetector detecta la intensidad que se transmite a través de la muestra para cada longitud de onda. El equipo cuenta con un software que usa un algoritmo basado en la ley de Beer-Lambert para calcular la absorbancia a partir de las mediciones de transmitancia.

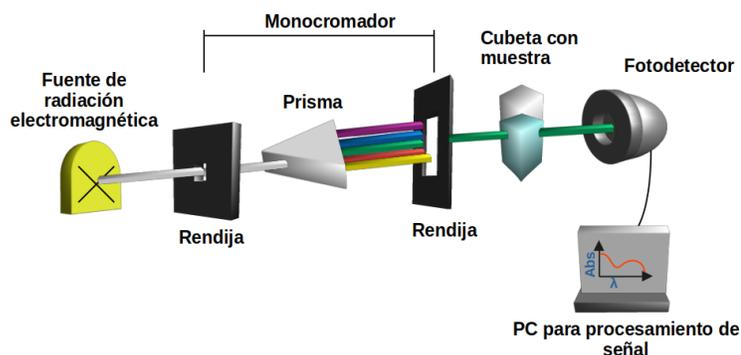


Figura 10. Componentes básicos del espectrofotómetro.

3.7. Mediciones Electroquímicas

A continuación se presentan las técnicas electroquímicas de voltamperometría cíclica (CV) y de carga-descarga galvanostática (GCD), las cuales permiten caracterizar, probar, y diagnosticar los electrodos para aplicaciones de supercapacitores.

3.7.1. Voltamperometría Cíclica (CV)

La voltamperometría cíclica (CV) es una herramienta electroquímica popular y versátil, comúnmente utilizada para investigar los procesos de reducción y oxidación (redox) de diversas especies moleculares (Elgrishi *et al.*, 2018). Esta técnica mide la respuesta del material como un flujo de corriente al aplicar un barrido de potencial ciclado linealmente entre dos o más valores establecidos. Es un método útil para determinar la termodinámica de los procesos redox, reacciones reversibles, y finalmente, para la cinética de las reacciones de transferencia de electrones (Yu *et al.*, 2017).

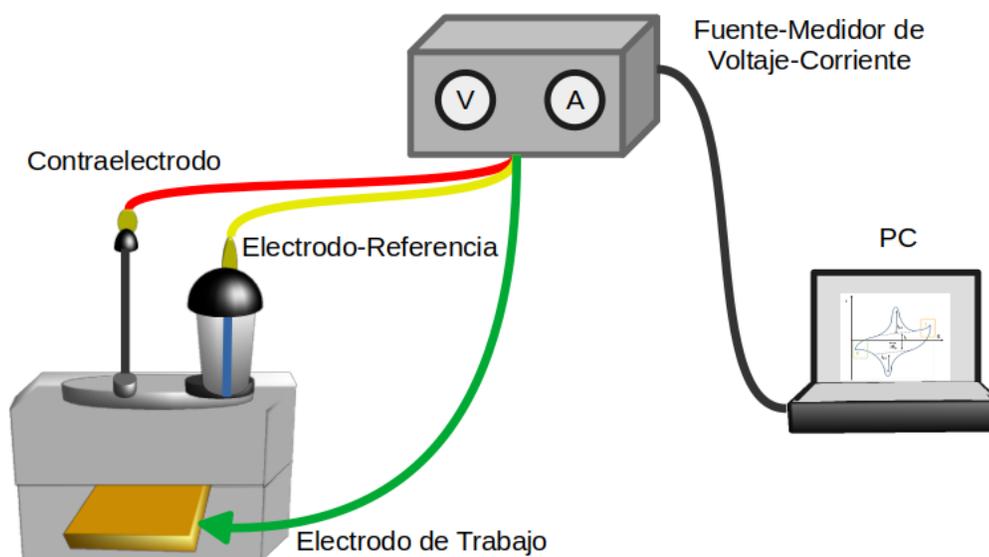


Figura 11. Montaje experimental para mediciones electroquímicas que consiste en tres electrodos: contraelectrodo, electrodo-referencia, y de trabajo.

La CV utiliza una celda electroquímica de tres electrodos que consta de un electrodo de trabajo, un electrodo de referencia, un contraelectrodo y un electrolito, ver Figura 11. Posteriormente se realizan los ciclados de la CV generando las gráficas de Voltaje vs Corriente conocidos como voltamperogramas, ver Figura 12. Para obtenerlos se

establece la ventana de potencial a utilizar y las distintas velocidades de barrido de cada medición. Utilizando la Fuente-Medidor se barre linealmente el potencial entre los electrodos de trabajo y de referencia hasta que se alcanza el potencial máximo, en cuyo punto se barre el potencial en la dirección opuesta (potencial mínimo). Cada voltamperograma consta de varios ciclos para determinar la estabilidad del electrodo.

Este proceso se repite varias veces durante un estudio y el dispositivo mide en tiempo real la corriente cambiante entre los electrodos de trabajo y referencia. A partir de las mediciones CV, es posible estimar la capacitancia específica del material expresada en *Faradios/cm²*, descrita por la siguiente ecuación (Esqueda-Barrón *et al.*, 2021):

$$C_{\pi} = \frac{I(V)dV}{2\Pi s\Delta V'} \quad (6)$$

donde $I(V)dV$ es la corriente en Amperes, Π el área de contacto de la muestra con el electrolito en cm^2 , s la velocidad de barrido en Volts sobre segundos, y finalmente, ΔV la ventana de potencial expresada en Volts.

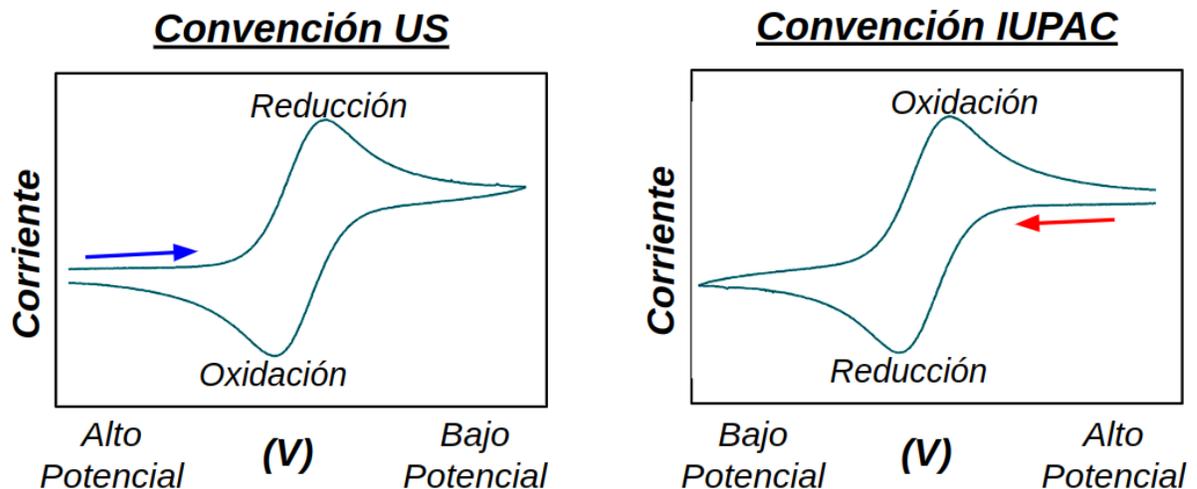


Figura 12. Convenciones para representar las mediciones CV.

Existen dos tipos de convenciones que son comúnmente utilizadas para reportar las mediciones CV: la convención US y la convención IUPAC (Elgrishi *et al.*, 2018). Visualmente, los datos se reportan en las dos convenciones donde aparecen rotados 180 grados. Cada traza contiene una flecha en la cual se indica la dirección a la cual se barre el potencial a una velocidad de barrido definida.

3.7.2. Carga-Descarga Galvanostática (GCD)

La caracterización electroquímica por carga y descarga galvanostática, es una técnica que permite determinar el tiempo que le toma al electrodo alcanzar el máximo potencial al cual se le conoce como tiempo de carga así como el tiempo que le toma llegar a su mínimo potencial conocido como tiempo de descarga. Este método analiza la respuesta del electrodo (voltaje) a medida que se aplica una corriente constante que permite cargar y descargar el material. En particular, la GCD permite calcular la capacitancia en función del tiempo de descarga del electrodo o del dispositivo. Para obtener las curvas GCD, se utilizó una celda electroquímica de tres electrodos, y un proceso similar al descrito en la caracterización CV (ver Figura 11).

Se puede determinar la capacitancia por unidad de área (F/cm^2) en función del tiempo de descarga [$t_d(seg)$] del supercapacitor, a partir de la siguiente ecuación (Esqueda-Barrón *et al.*, 2021):

$$C = \frac{It_d}{\Pi \Delta V}, \quad (7)$$

donde I es la corriente utilizada durante la medición en Amperes, Π el área de contacto del electrodo con el electrolito en cm^2 , y finalmente, ΔV la ventana de potencial expresada en Volts.

3.7.3. Parámetros experimentales para la caracterización electroquímica CV y GCD

Las propiedades electroquímicas de los electrodos híbridos fueron evaluadas mediante CV y GCD, trabajando en una ventana de potencial positiva (0, 0.8 V) y negativa (-0.8, 0 V). En este trabajo, se utilizó el equipo Keithley 2450-EC para las mediciones electroquímicas. Para ambas técnicas se usó una celda electroquímica (Bio-Logic) con un área de trabajo de $0.5 cm^2$. Las mediciones se llevaron a cabo utilizando un sistema de tres electrodos, los cuales consisten en: un electrodo de referencia de Ag/AgCl (solución interna de KCl a 3M), un contraelectrodo de cable de platino, y finalmente un electrodo de trabajo (muestras GNW). El electrolito utilizado fue sulfato de sodio

(Na_2SO_4) a 1 M, donde previo a verterlo en la celda electroquímica, se introdujo nitrógeno en la solución para eliminar la presencia de oxígeno y con ello las impurezas. Finalmente, la celda se montó sobre la estación de trabajo, cuidando en todo momento que el electrodo de referencia se conservara lo más vertical posible, para evitar variaciones en las mediciones.

Para reducir el error experimental en las mediciones CV y GCD, se tomaron un promedio de 5 mediciones. Para las mediciones CV se utilizó un rango de velocidades de barrido (s) de 10-150 mV/s. Las mediciones de carga-descarga se llevaron a cabo aplicando corrientes en un rango de 11 – 63 μA . A partir de los datos obtenidos, se estimó la capacitancia superficial aplicando las ecuaciones 6 y 7.

Capítulo 4. Resultados

4.1. Formación de nanopartículas de óxidos de manganeso sobre nanoparedes de grafeno

A continuación se describen las dos técnicas utilizadas para evaluar la síntesis y adherencia de óxidos metálicos en nanoparedes de grafeno donde se utilizaron las nanopartículas de óxido de Mn sintetizadas por la técnica LASL y el precursor organometálico.

4.1.1. Síntesis de nanopartículas de óxido de manganeso por la técnica LASL en agua oxigenada al 5 %

Enseguida se presentan los resultados obtenidos para las nanopartículas de óxidos de manganeso sintetizadas por la técnica LASL a partir de un blanco metálico de Mn.

4.1.1.1. Espectros de absorbancia de nanopartículas de óxidos de manganeso

La caracterización óptica de la suspensión coloidal de NPs de óxidos de manganeso en un espectro de absorbancia se obtuvo mediante espectroscopia UV-VIS, descrita en el capítulo 3.

En la Figura 13 se muestra el espectro de absorción de la solución acuosa de referencia agua oxigenada al 5 %, así como de las NPs de óxidos de Mn en agua oxigenada al 5 %, las cuales fueron obtenidas al irradiar el blanco de Mn con una fluencia por pulso de 3.2 J/cm^2 , con tiempo de irradiación de 10 minutos. Podemos observar el surgimiento de una banda de absorción característica en 236 nm (línea cyan oscura), la cual podría estar relacionada con la presencia de dióxido de manganeso (MnO_2) en la suspensión coloidal, ya que se ha reportado en la literatura una banda de absorbancia de MnO_2 en los 230 nm (Lu *et al.*, 2021). La interacción de las NPs de Mn con las moléculas de agua (H_2O) así como los procesos fotoquímicos y fototérmicos inducidos en el procesamiento láser, pueden estimular el proceso de oxidación de los núcleos

metálicos de manganeso, dando lugar a la formación de una capa de óxido en el núcleo metálico, resultando en la generación de NPs tipo núcleo coraza (Dadashi *et al.*, 2018).

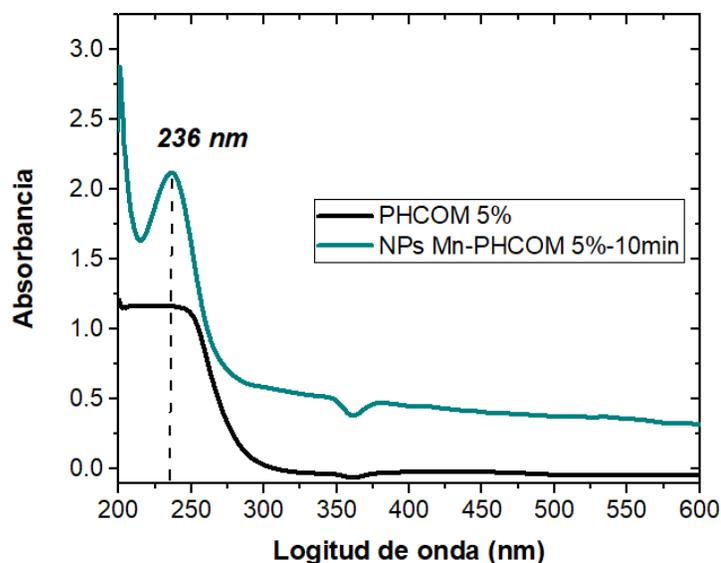


Figura 13. Espectro de absorción de las nanopartículas de óxidos de Mn sintetizadas por LASL, con un tiempo de irradiación de 10 min.

4.1.1.2. Micrografías TEM de NPs de óxido de Mn y distribución de tamaños

La distribución de tamaños y morfología de las NPs de óxidos de Mn se analizaron por TEM, los resultados se muestran en la Figura 14(a). Se puede observar que las NPs de óxidos de Mn, presentan estructura esférica y con una apariencia oscura en el núcleo, debido a que este es más denso que los filamentos de óxido (aparición gris). Además, se aprecia la formación de aglomerados de NPs de óxidos de Mn de diversos diámetros (entre 20-100 nm), los cuales están recubiertos por nanohojas de óxido. Esta reestructuración del material ablacionado, se debe a la inestabilidad de la dispersión de las NPs de óxidos de Mn presentes en la suspensión coloidal (Amendola *et al.*, 2006), lo que da lugar a la formación de cúmulos, los cuales se pueden precipitar en una escala de tiempo cercana o mayor a minutos (Amendola y Meneghetti, 2013).

Utilizando las micrografías TEM y el software imagej, se midió el diámetro de 700 NPs y se realizó un histograma con la distribución de tamaños, el cual se muestra en la Figura 14(b). Se puede observar que el diámetro de las NPs de óxidos de Mn

(D_{av}) que predomina en la distribución es de 28 nm con una desviación estándar de 18.5 nm. Además, cerca del 60 % de las NPs tienen diámetros entre 10 y 30 nm, las cuales tienden a formar aglomeraciones para adquirir una estructura químicamente más estable (Romero *et al.*, 2019).

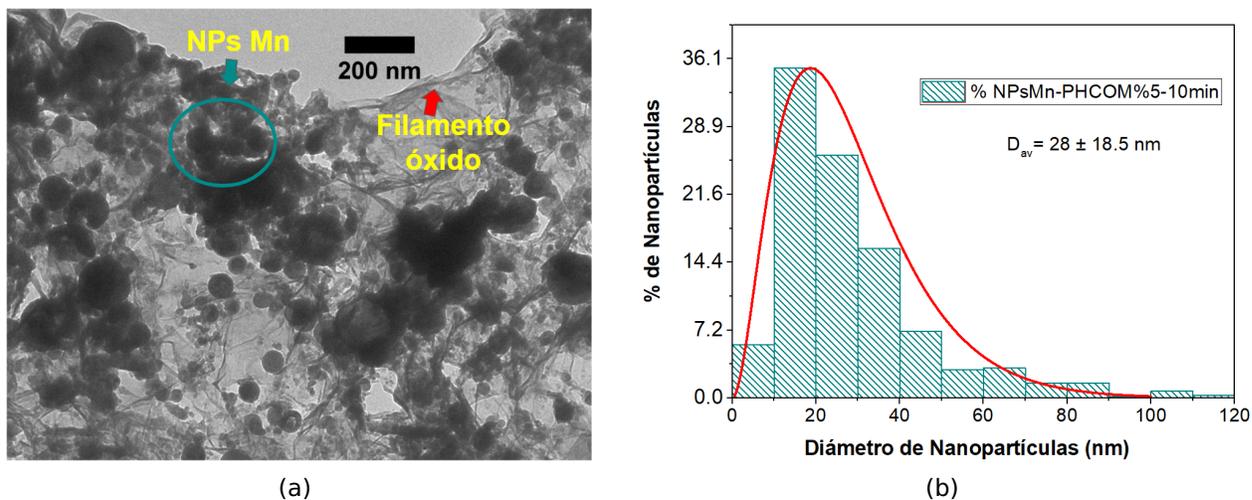


Figura 14. a) Micrografía TEM y b) Distribución de tamaños de las NPs de óxidos de Mn obtenidas con una fluencia por pulso de 3.2 J/cm^2 , utilizando como medio de síntesis agua oxigenada al 5%.

4.1.1.3. Espectroscopía Raman de NPs de óxidos de Mn sintetizadas por LASL

Para determinar la estequiometría de los óxidos de manganeso presentes en la suspensión coloidal se utilizó la espectroscopia Raman, el espectro normalizado de la respuesta del material se muestra en la Figura 15. Las NPs fueron sintetizadas en agua oxigenada al 5%, irradiando el blanco de Mn con una fluencia por pulso de 3.2 J/cm^2 , con tiempo de irradiación de 10 minutos.

El análisis Raman (ver Figura 15) muestra la presencia de tres bandas centradas en 250 cm^{-1} , 370 cm^{-1} y 655 cm^{-1} , para la suspensión coloidal obtenida. La banda en 655 cm^{-1} corresponde al tetraóxido de trimanganeso (Mn_3O_4) (Sánchez *et al.*, 2020), mientras que la banda en 370 se atribuye al trióxido de dimanganeso (Mn_2O_3), el cual tiene una banda característica en los 366 cm^{-1} (Rahaman *et al.*, 2015), y finalmente, la banda en 250 cm^{-1} se asocia a la fase manganesita (MnO) del óxido de manganeso (Julien *et al.*, 2004). Cabe señalar que el pico de mayor intensidad en el espectro Raman, asociado a Mn_3O_4 se debe principalmente a que el blanco de Mn presentaba

este óxido nativo (ver Anexo B).

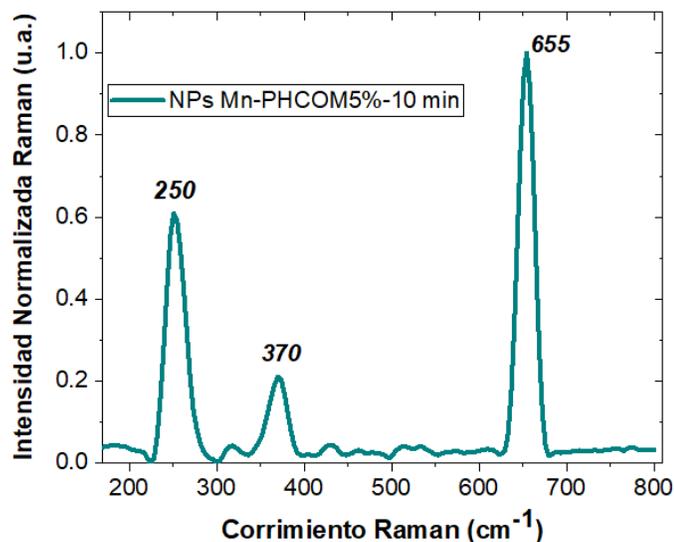


Figura 15. Espectro Raman de las NPs de óxidos de Mn obtenidas por LASL.

4.1.2. Electrodo híbrido fabricado con NPs de óxidos de Mn sintetizadas por LASL

Enseguida se muestran los electrodos híbridos fabricados a base de GNW y NPs de óxidos de Mn sintetizadas previamente por la técnica LASL.

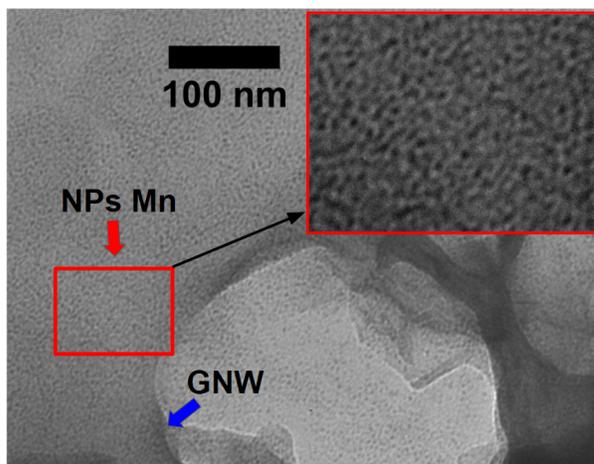
4.1.2.1. Micrografías TEM de GNW con NPs de óxidos de Mn y distribución de tamaños

La morfología y distribución de tamaños de las NPs de óxidos de Mn en los electrodos GNW se obtuvieron a partir de TEM (ver Figuras 16(a) y 16(c)).

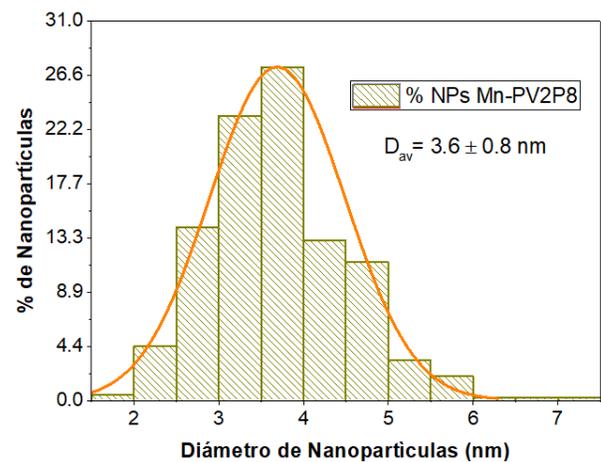
Este lote de electrodos se sintetizaron a distintas potencias promedio láser de 800 y 600 mW, manteniendo la velocidad de barrido de 2 mm/s (con etiquetas **PV2P8** y **PV2P6**), y con fluencias integradas de 727.2 y 545.4 J/cm², ver Tabla 5. Para ambos electrodos híbridos se observa la presencia de NPs con forma esférica, en donde la apariencia óptica del núcleo metálico es oscura. La dispersión de las NPs de óxidos de Mn es uniforme a lo largo de las láminas GNW (flecha azul), formando en ciertas regiones cúmulos de NPs con diámetros menores a los 8 nm, la presencia de NPs es

evidente cuando se compara con las GNW no irradiadas (Figura 17).

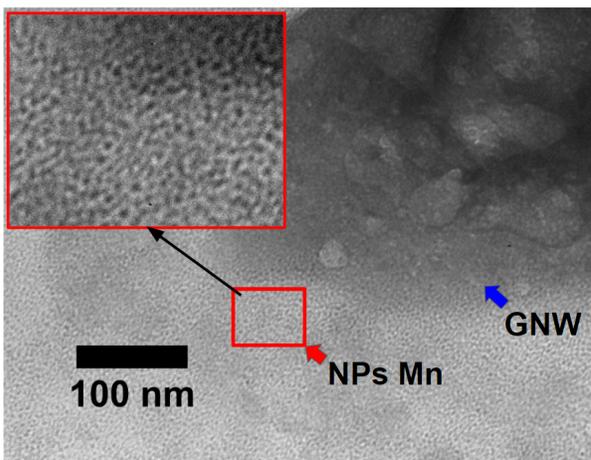
En base a las micrografías TEM y utilizando el software imageJ, se obtuvieron los diámetros promedio de 500 NPs de óxidos de Mn presentes en los electrodos, así como un histograma de tamaños, que se presenta en las Figuras 16(b) y 16(d). Las NPs cristalizadas en los electrodos GNW presentan un diámetro promedio similar de entre 3.2-3.6 nm, con desviación estándar de 0.8 y 0.7 nm, para las dos potencias láser utilizadas en el tratamiento, mostrando una distribución normal (Gaussiana). Cabe señalar que el diámetro de las NPs en este caso es nueve veces menor que en las NPs originales obtenidas por la técnica LASL (ver Figura 14), esto se debe a la fragmentación de las NPs cuando éstas se irradian con el haz láser enfocado en la superficie de las GNW.



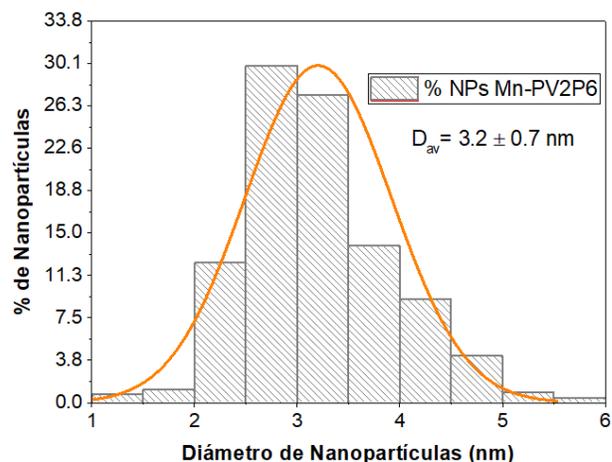
(a) Micrografía TEM para electrodo fabricado con una potencia promedio de **800 mW**.



(b) Distribución de tamaños para electrodo fabricado con una potencia promedio de **800 mW**.



(c) Micrografía TEM para electrodo fabricado con una potencia promedio de **600 mW**.



(d) Distribución de tamaños para electrodo fabricado con una potencia promedio de **600 mW**.

Figura 16. Micrografías TEM y distribución de tamaños de las NPs de óxidos de Mn depositadas en las estructuras GNW para dos valores diferentes de la potencia promedio de irradiación.

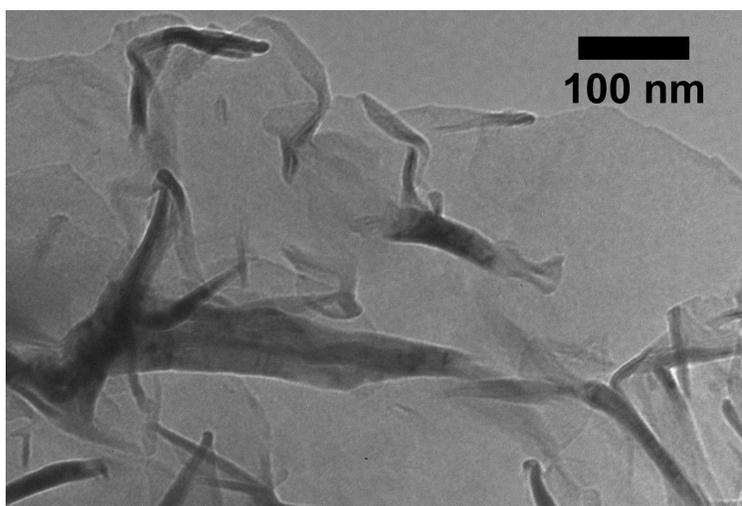


Figura 17. Micrografía TEM de GNW sin irradiar.

4.2. Electrodo híbrido fabricado con precursor organometálico de manganeso al 5%

A continuación se muestran los electrodos híbridos fabricados con GNW y precursor organometálico de manganeso utilizando los parámetros de síntesis descritos en la Tabla 4.

4.2.1. Micrografías TEM de GNW con NPs de óxidos de Mn y distribución de tamaños

La morfología y distribución de tamaños de las NPs de óxidos de Mn en los electrodos híbridos se obtuvieron por TEM (Figuras 18 y 19). El primer lote de electrodos híbridos se sintetizaron manteniendo una potencia promedio fija de 800 mW con velocidades de barrido de entre 2-6 mm/s (ver Figura 18). Para el electrodo V2P8 con mayor fluencia integrada de 727.2 J/cm^2 (vel barr, 2 mm/s), se observa en la micrografía TEM (Figura 18(a)), la presencia de NPs con forma esférica y con una apariencia óptica oscura del núcleo metálico (círculo rojo). Las NPs están distribuidas de manera homogénea en las estructuras GNW (flecha azul) a lo largo de las láminas de grafeno. Al disminuir la fluencia integrada a 363.6 J/cm^2 (vel barr, 4 mm/s), se observan en la micrografía TEM (ver Figura 18(c)) NPs aglomeradas en las láminas de grafeno, siendo estos de apariencia oscura. Finalmente, para la menor fluencia integrada 242.4 J/cm^2

(vel barr, 6 mm/s), se tiene la presencia de NPs distribuidas de manera uniforme en todo el plano de la estructura GNW (ver Figura 18(e)), además se logran identificar aglomerados de NPs con diámetros menores a 10 nm (círculo rojo).

A partir de las micrografías TEM y utilizando el software imageJ, se midió el diámetro de 700 NPs presentes en la muestra, además se realizó un histograma de la distribución de tamaños, el cual se presenta en las Figuras 18(b), 18(d) y 18(f) para cada uno de los electrodos fabricados. Las NPs en los tres electrodos híbridos presentan un diámetro promedio de 4.5 nm con su respectiva desviación estándar para cada caso, mostrando una distribución normal. Cabe señalar que en todos los electrodos, los diámetros de las NPs sintetizadas son menores a 10 nm (Figuras 18(b), 18(d) y 18(f)).

Por otra parte, para el segundo lote de electrodos híbridos, estos se sintetizaron manteniendo una potencia fija de 600 mW y variando la velocidad de barrido láser de 2 - 6 mm/s. Para la muestra V2P6, con mayor fluencia integrada de 545.4 J/cm^2 , la micrografía TEM (ver Figura 19(a)) muestra la presencia de NPs con forma esférica, siendo el núcleo metálico de apariencia oscura. Las NPs están dispersas a lo largo del electrodo GNW (flecha azul). En la Figura 19(c) se observa la micrografía TEM para la muestra V4P6 con un valor de fluencia integrada de 272.7 J/cm^2 . La presencia de NPs en cúmulos o islas de material podría resultar en estructuras químicamente más estables ensambladas en grupo y no de manera individual. De igual forma se observa la presencia de la lámina de GNW. Finalmente, para el electrodo híbrido V6P6 (ver Figura (19(e))), la presencia de NPs se presenta en aglomerados en la frontera de las GNW.

Utilizando las micrografías TEM así como el software image J, se estimó el diámetro de 700 NPs presentes en los electrodos y se realizó un histograma con la distribución de tamaños obtenidos. Para la muestra V2P6 con fluencia integrada de 545.4 J/cm^2 , se estimó un diámetro promedio de 9.2 nm con una desviación estándar de 3.6 nm, ver Figura 19(b). Por otra parte, al disminuir la fluencia integrada a 272.7 J/cm^2 para la muestra V4P6, ver Figura 19(d), el diámetro promedio fue de 4.2 nm con una desviación estándar de cerca de 1 nm, en este caso se redujo cerca de la mitad el diámetro promedio, en comparación con el electrodo V2P6. Cabe mencionar que la distribución de tamaños en las muestras V2P6 y V4P6, mostraron un distribución normal.

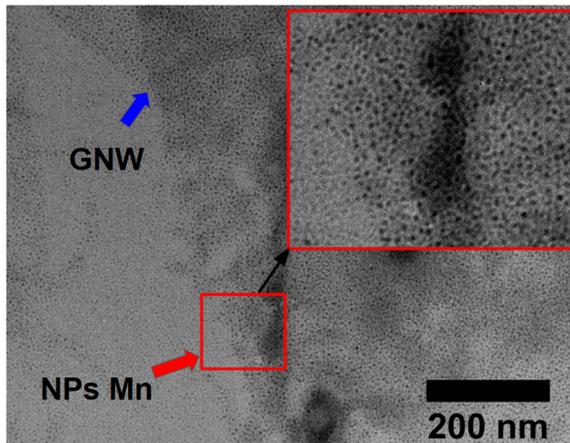
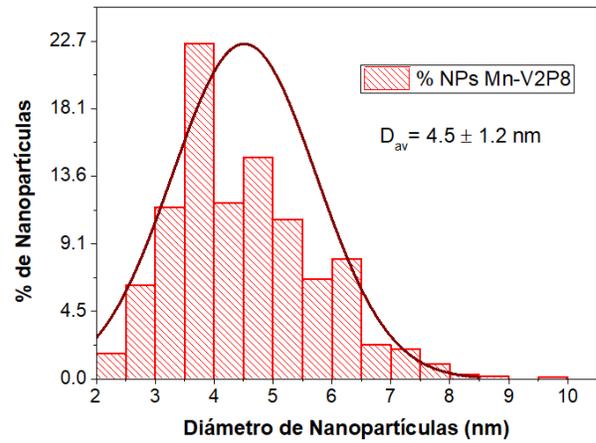
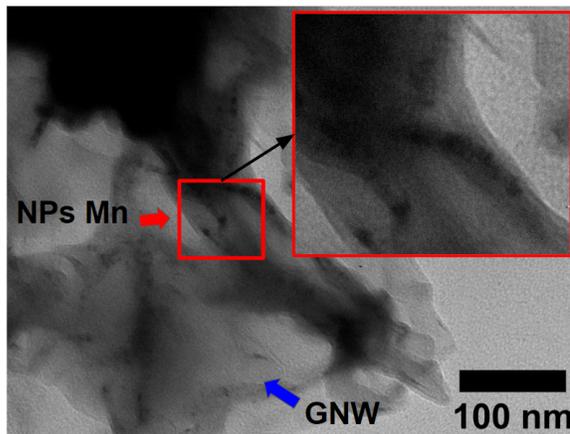
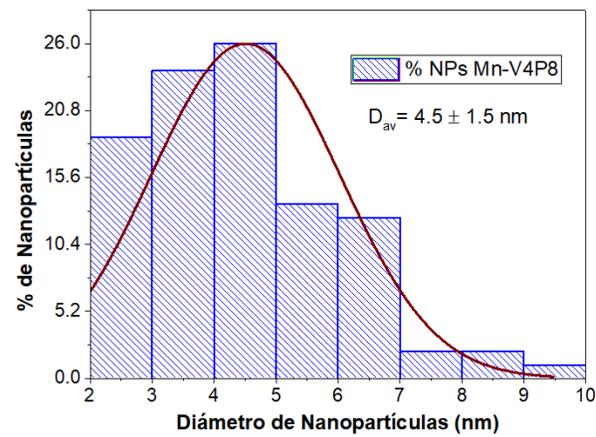
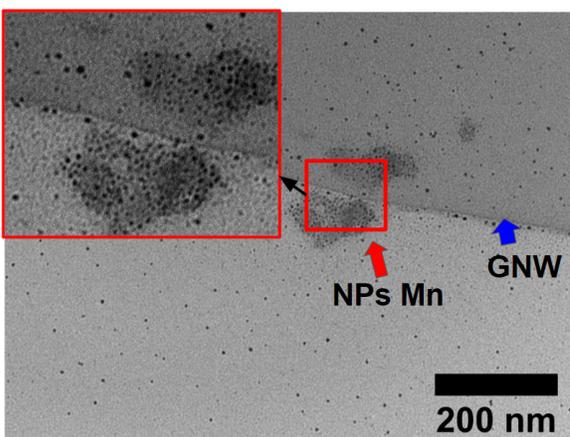
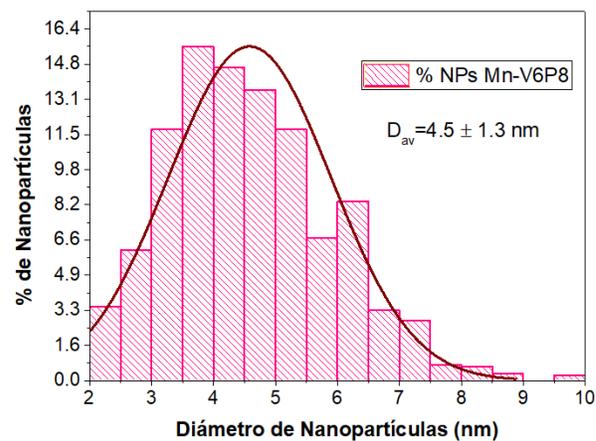
(a) Micrografía TEM para electrodo **V2P8**.(b) Distribución de tamaños para electrodo **V2P8**.(c) Micrografía TEM para electrodo **V4P8**.(d) Distribución de tamaños para electrodo **V4P8**.(e) Micrografía TEM para electrodo **V6P8**.(f) Distribución de tamaños para electrodo **V6P8**.

Figura 18. Micrografías TEM y distribución de tamaños de las NPs de óxidos de Mn depositadas en las estructuras GNW, obtenidas con una **potencia promedio fija de 800 mW** y variando la velocidad de barrido (mm/s).

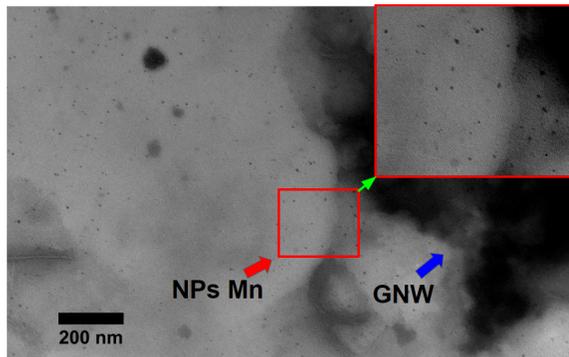
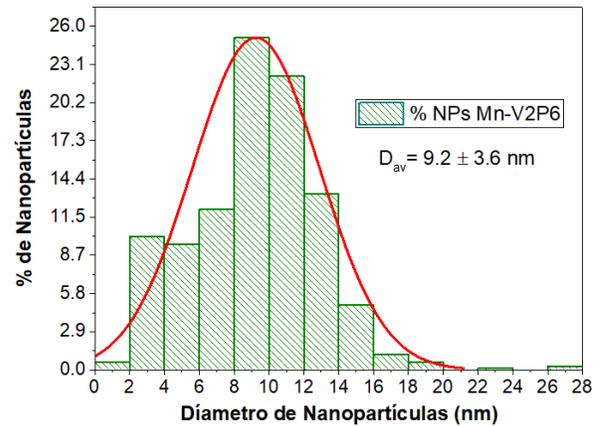
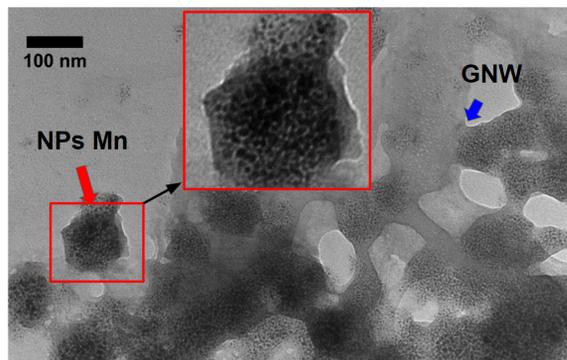
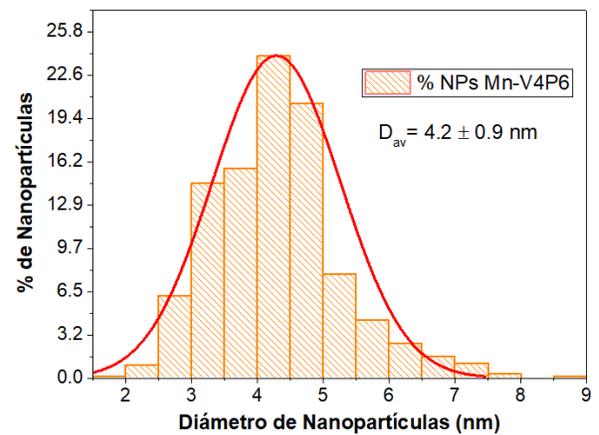
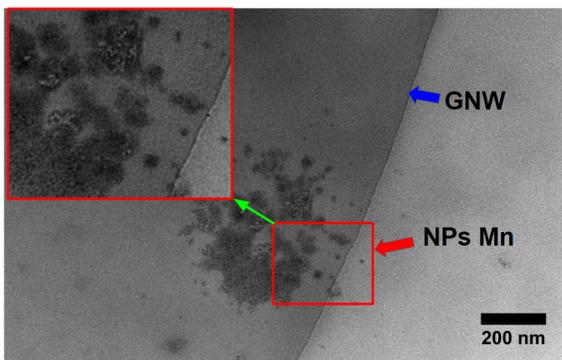
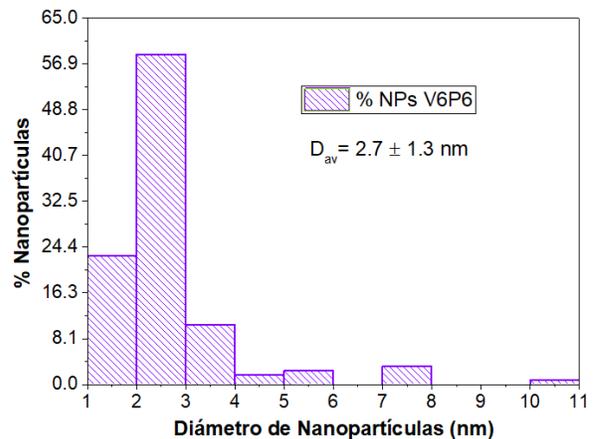
(a) Micrografía TEM para electrodo **V2P6**.(b) Distribución de tamaños para electrodo **V2P6**.(c) Micrografía TEM para electrodo **V4P6**.(d) Distribución de tamaños para electrodo **V4P6**.(e) Micrografía TEM para electrodo **V6P6**.(f) Distribución de tamaños para electrodo **V6P6**.

Figura 19. Micrografías TEM y distribución de tamaños de las NPs de óxidos de Mn depositadas en las estructuras GNW, obtenidas con una **potencia promedio fija de 600 mW** y variando la velocidad de barrido (mm/s).

Finalmente, para el electrodo fabricado con la menor fluencia integrada de 181.8 J/cm^2 , se obtuvo que el diámetro promedio fue de 2.7 nm , con una desviación estándar de 1.3 nm (ver Figura 19(f)), la presencia de NPs en este electrodo híbrido fue reducida (150 NPs).

El diámetro ($\leq 10 \text{ nm}$) de las NPs de óxidos de Mn sintetizadas mediante el precursor organometálico diluido $M^+ + 2H_2O \rightleftharpoons M^+OH^- + H_3O^+$ podría deberse a que los grupos Hidróxidos (OH) pueden reaccionar eficientemente con la superficie de manganeso oxidada, lo que conduciría a la reducción del tamaño de las nanopartículas (Phillips *et al.*, 2015), generado así estructuras químicamente más estables como las observadas en las Figuras 18 y 19. Por otra parte, la síntesis de los electrodos híbridos se realizó en un medio acuoso (agua desionizada), favoreciendo la generación de burbujas de cavitación inducidas por los pulsos láser de femtosegundos, en este régimen se transfiere menos energía a la burbuja de cavitación, cerca del 15%, comparado con 80% en el régimen de pulsos de nanosegundos (Phillips *et al.*, 2015). La limitada transferencia de energía en el caso de fs, disminuye el tiempo de vida del efecto de cavitación, dando como resultado el rápido ensamble y nucleación de NPs de tamaño uniforme y reducido.

4.2.2. Micrografías HRTEM de GNW con NPs de óxidos de Mn y distancias interplanares

Las fases cristalinas de los óxidos metálicos fueron determinadas a partir de micrografías HRTEM. En la Figura 20 se muestran las NPs presentes en el electrodo híbrido V2P8. Para determinar la estructura cristalina de los óxidos metálicos se midió la distancia interplanar de las NPs en el electrodo. Los resultados muestran una variedad de fases de óxidos de manganeso sintetizados. Las principales fases identificadas fueron MnO_2 (JCPDS 00-044-0142; Ortorrómbico-Tetragonal), Mn_2O_3/Mn_3O_4 (JCPDS 01-075-0765; Ortorrómbico) para el electrodo V2P8; cabe señalar que se identificó una fase de óxido de cromo, la cual corresponde a la estructura Cr_3O_4 (JCPDS 00-012-0559), y que podría corresponder a la reacción entre compuestos del sustrato (acero inoxidable AIS304) con los óxidos libres en el medio líquido. Las distancias interplanares para cada estructura identificada se muestran en la Tabla 6.

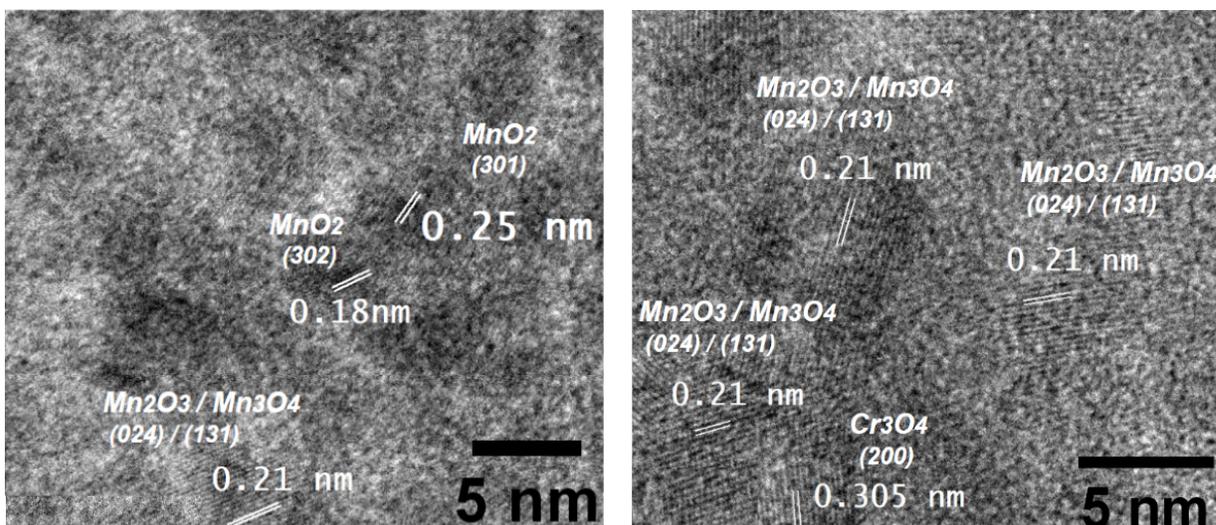


Figura 20. Micrografías HRTEM de NPs de óxidos de Mn depositadas sobre estructuras GNW, obtenidas con una potencia promedio fija de 800 mW y con una velocidad de barrido de 2 mm/s.

Los óxidos metálicos obtenidos indican una diversidad de estructuras cristalinas en el electrodo híbrido, los cuales no son sencillos de obtener mediante métodos químicos (Hu *et al.*, 2015). El procesamiento láser del precursor organometálico disuelto, permite inducir procesos fotoquímicos y fototérmicos, fuera del equilibrio termodinámico (Yeo *et al.*, 2013), dando como resultado una gama de fases cristalinas de NPs sintetizadas en una escala de tiempo menor (minutos) comparada con los métodos tradicionales de síntesis de NPs como procesos hidrotermales (Zhao *et al.*, 2017).

Tabla 6. Fases de óxido de manganeso y cromo identificadas mediante HRTEM.

Distancia Interplanar (Å)	Estructura Química	h k l	Fase Cristalina
1.8	MnO ₂	302	Ortorrómbico
2.1	Mn ₂ O ₃ /Mn ₃ O ₄	024/131	Ortorrómbico
2.5	MnO ₂	301	Ortorrómbico
3.05	Cr ₃ O ₄	200	Tetragonal

4.2.3. Defectos inducidos en las estructuras GNW por procesamiento láser

Para estudiar los defectos generados en las estructuras GNW por el procesamiento láser del material, se utilizó la espectroscopia Raman. El espectro del electrodo GNW

sin irradiar presenta cuatro bandas características, alrededor de 1350 cm^{-1} (D), 1495 cm^{-1} (D''), 1580 cm^{-1} (G), y finalmente, 1620 cm^{-1} (D'), ver Figura 21.

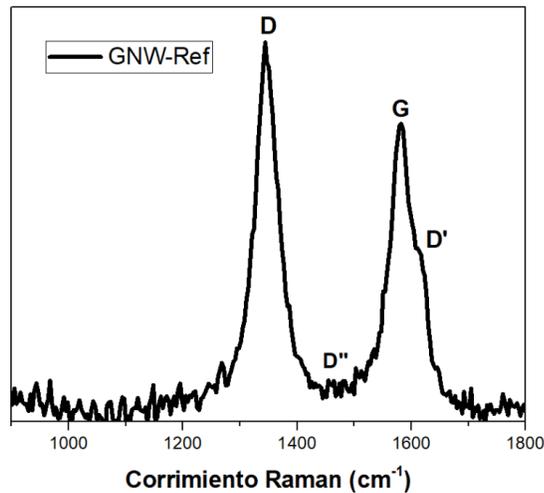


Figura 21. Espectro Raman de GNW sin irradiar e identificación de bandas.

Estas bandas fueron obtenidas en todos los electrodos con distintas intensidades. La banda D se activa cuando los anillos hexagonales de carbono presentan ya sea defectos en su estructura, vacancias o defectos en los enlaces sp^3 . Por otra parte, la banda G está relacionada con los enlaces sp^2 de los átomos de carbono. Para determinar los defectos inducidos en el GNW, se estimó el cociente de intensidades $I(D)$ sobre $I(G)$. La irradiación láser puede generar cambios estructurales en el material, debido a procesos de recristalización, vaporización o fusión, y el incremento de defectos produce cambios en el cociente de intensidades $I(D)$ sobre $I(G)$. Cuando el material sufre degradación de anillos hexagonales de carbono sp^2 , debido a defectos acumulados generados por la irradiación láser, la intensidad de la banda D es menor con respecto a la intensidad de la banda G en un régimen de alta cantidad de defectos, y cuando se da el proceso opuesto se está en un régimen de baja cantidad de defectos (?). También el ancho a la mitad del máximo (FWHM, por sus siglas en inglés) de la banda G se incrementa con la cantidad de desorden estructural (Ferrari y Basko, 2013).

Para un mismo electrodo se midió la señal Raman en 10 posiciones distintas en la superficie, y se estimó la intensidad de las bandas $I(D)$ e $I(G)$ así como el FWHM de $I(G)$. En la Figura 22 se muestra el cociente de intensidad $I(D)/I(G)$ vs FWHM (G) para el electrodo de referencia y los electrodos híbridos procesados por láser, variando los parámetros láser de velocidad de barrido para las dos potencias promedio de 800 y

600 mW (Figuras 22(a) y 22(b)). La pendiente positiva de valores indica un régimen de baja cantidad de defectos en el material, y de manera inversa la pendiente negativa muestra un régimen de alta cantidad de defectos (Esqueda-Barrón *et al.*, 2021). En la Figura 22(a) se muestran los valores obtenidos para una potencia láser promedio fija de 800 mW, variando la velocidad de barrido de la siguiente manera 6 mm/s, 4 mm/s y 2 mm/s. El electrodo GNW de referencia (puntos negros) muestra una tendencia de valores positiva, por lo cual se está en el régimen de baja cantidad de defectos, lo cual era de esperarse, ya que este material no fue procesado por láser.

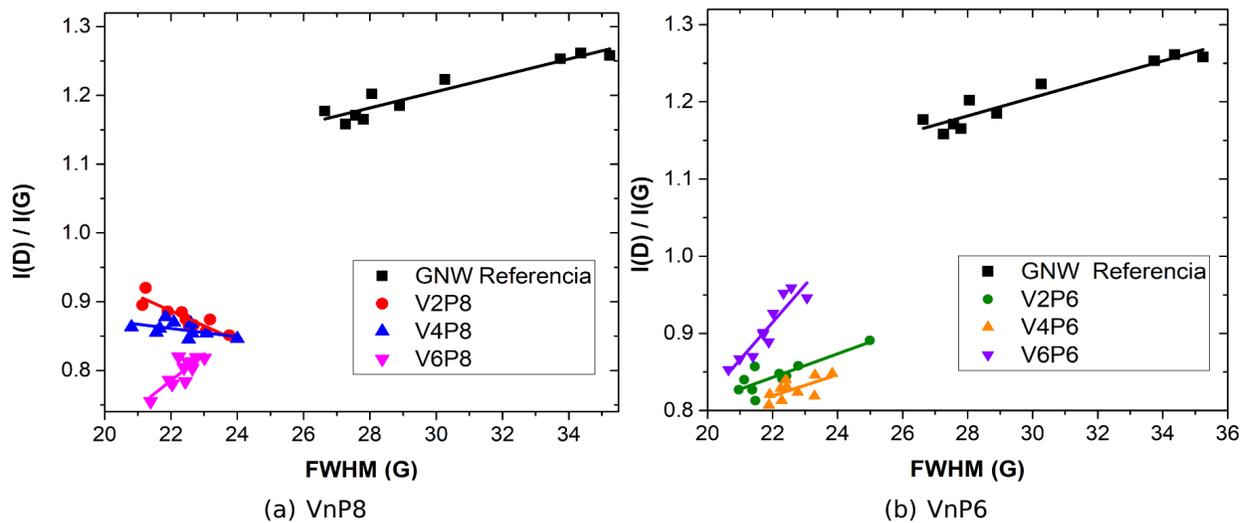


Figura 22. $I(D)/I(G)$ contra FWHM (G) para los electrodos híbridos constituidos por GNW y NPs de óxido de manganeso a base de precursor organometálico de manganeso.

En el procesamiento láser de los electrodos GNW a una misma potencia promedio de 800 mW, pero a distinta velocidad de barrido se observa el siguiente comportamiento: primero, para la muestra procesada a la mayor velocidad de 6 mm/s (V6P8-puntos magenta), se observa que la pendiente es positiva, entrando al régimen de baja cantidad de defectos; segundo, al disminuir la velocidad de barrido a 4 mm/s (V4P8-puntos azul), la pendiente es levemente negativa, indicando un régimen de alta cantidad de defectos; finalmente, para la menor velocidad de barrido de 2 mm/s (V2P8-puntos rojos), la pendiente negativa se hace más pronunciada, encontrándose en el régimen de alta cantidad de defectos. El cociente de intensidades $I(D)/I(G)$ en el caso de los materiales procesados con láser se observa que es menor comparado con la relación $I(D)/I(G)$ del material de referencia, lo cual indica que los defectos inducidos por la irradiación láser degradan los anillos hexagonales del grafeno, dejando cadenas libres o

estructuras de carbono sp^2 , dando como resultado una menor intensidad de la banda I(D) y una mayor intensidad de I(G).

En la Figura 22(b) se muestran los valores obtenidos del cociente de intensidad para una potencia láser promedio fija de 600 mW, variando la velocidad de barrido de la siguiente manera 6 mm/s, 4 mm/s y 2 mm/s. Similarmente al caso anterior se tiene el electrodo GNW de referencia (puntos negros) con pendiente positiva, indicando un régimen de bajo daño inicial. En el procesamiento láser de las estructuras GNW se observa el siguiente comportamiento: para todas las velocidades de barrido (6 mm/s- 2 mm/s) se observa una pendiente positiva, mostrando un régimen de baja cantidad de defectos en los electrodos híbridos. Por otra parte, el cociente de intensidades $I(D)/I(G)$ en los materiales procesados con láser es menor comparado con la fracción $I(D)/I(G)$ del material de referencia, indicando una disminución en la señal I(D) relacionado a la degradación de anillos hexagonales de carbono o bien por vacancias en la estructura cristalina generadas por el procesamiento láser y los efectos térmicos inducidos, lo cual contribuye a un aumento en la señal de I(G). Cabe señalar que el cociente de intensidades $I(D)/I(G)$ disminuye a medida que se reduce la velocidad de barrido (ver Figura 22(b)), debido a que se tiene una mayor fluencia integrada, depositando una mayor cantidad de energía por unidad de área.

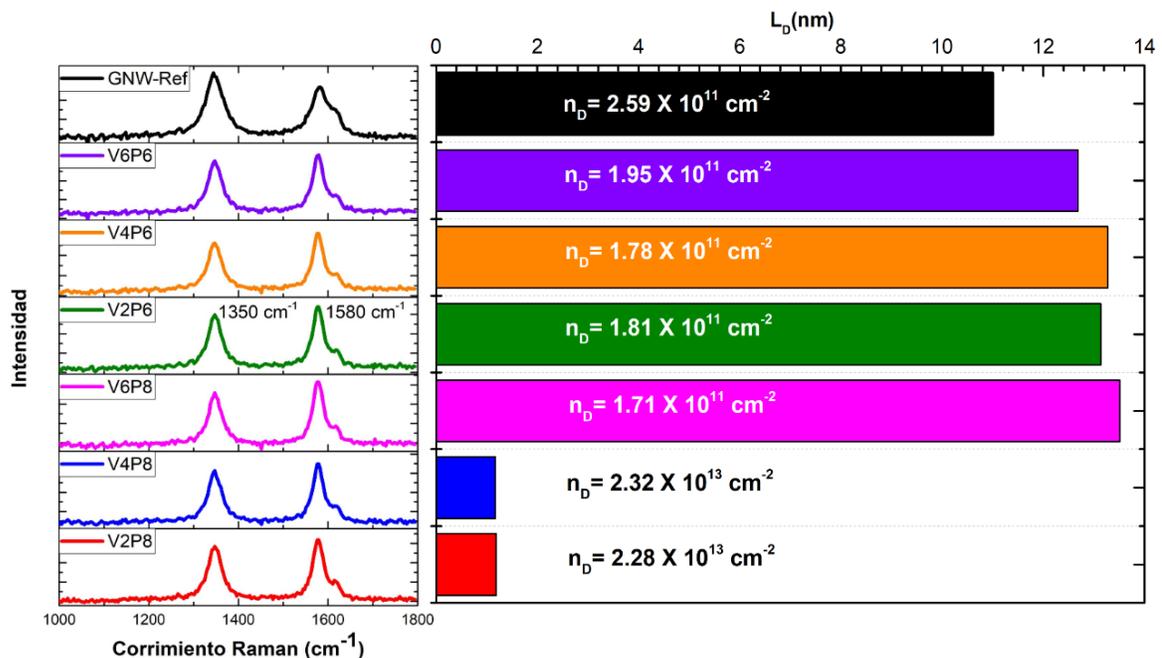


Figura 23. Espectro Raman de los electrodos con su correspondiente distancia interdefectos (L_D) y densidad de defectos (n_D).

Los procesos fototérmicos y fotoquímicos debidos a la irradiación láser en los electrodos, inducen en el material calor y la activación de reacciones químicas, que permiten la descomposición de los hidróxidos metálicos presentes en el precursor organometálico de manganeso, dando lugar a la síntesis y depósito de óxidos de manganeso en las superficies GNW. Por otro lado, el aumento de temperatura en la superficie del material GNW, resulta en la generación de defectos estructurales, principalmente de rompimiento de anillos hexagonales de carbono y vacancias. Cuantificar el daño inducido en el material es de suma importancia, ya que al tener una gran cantidad de defectos en el electrodo se puede generar mayor porosidad en su superficie y de esa manera aumentar el área activa, lo cual puede ser favorable para los dispositivos de almacenamiento de energía (Esqueda-Barrón *et al.*, 2021).

En la Figura 23 se muestran los espectros Raman de los electrodos híbridos y de referencia, así como su correspondiente distancia interdefectos (L_D) y densidad de defectos (n_D), las cuales se calcularon a partir de las expresiones propuestas por Cançado y Ferrari (Cançado *et al.*, 2011; Ferrari y Basko, 2013). Estas expresiones se clasifican según el grado de defectos inducidos por la irradiación láser en dos tipos: baja y alta cantidad de defectos, las ecuaciones se muestran a continuación:

Baja cantidad de defectos

$$L_D^2(\text{nm}^2) = \frac{(4.3) \times 10^3}{E_L^4} \left(\frac{I_D}{I_G}\right)^{-1}$$

$$n_D(\text{cm}^{-2}) = (7.3) \times 10^9 E_L^4 \left(\frac{I_D}{I_G}\right)$$

Alta cantidad de defectos

$$L_D^2(\text{nm}^2) = 5.4 \times 10^{-2} E_L^4 \left(\frac{I_D}{I_G}\right)$$

$$n_D(\text{cm}^{-2}) = \frac{5.9 \times 10^{14}}{E_L^4} \left(\frac{I_D}{I_G}\right)^{-1}$$

donde E_L es la energía de excitación del láser en eV y $\frac{I(D)}{I(G)}$ es el cociente de intensidades del espectro Raman de GNW. Para cuantificar L_D y n_D se utilizó un valor E_L de 2.33 eV ($\lambda = 532$ nm) y a partir de los espectros Raman se obtuvieron las intensidades individuales de las bandas I(D) e I(G).

El electrodo GNW de referencia presenta un valor L_D de 11 nm, con una n_D de $2.59 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$. En cambio, los electrodos híbridos V6P6, V4P6, V2P6, V6P8, exhiben una distancia interdefectos de entre 12.6-13.5 nm, y mantienen el orden de magnitud de densidad de defectos con una leve disminución de cerca de $0.6 - 0.8 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$. Por

el contrario, los electrodos híbridos V4P8 y V2P8, muestran una notable disminución en la distancia interdefectos siendo esta de entre 1-2 nm, dando lugar a una densidad de daño dos órdenes de magnitud mayor, comparado con el electrodo de GNW de referencia. La disminución de la distancia interdefectos se debe a las modificaciones estructurales y defectos inducidos en el electrodo por la irradiación láser. Por otra parte, el aumento de dos órdenes de magnitud en la densidad de daño, indica una mayor zona de defectos acumulados por unidad de área, esto se asocia a las altas temperaturas inducidas localmente en la superficie GNW o al rompimiento de enlaces químicos debido a la alta intensidad pico de los pulsos láser que genera una reestructuración del material GNW.

4.2.4. Análisis EDS de los electrodos

Para determinar la composición elemental de la estructura GNW y de los electrodos híbridos se utilizó la técnica EDS, ver Figura 24. A partir de las mediciones EDS se estimó la concentración de los elementos químicos presentes en los electrodos, ver Figura 25.

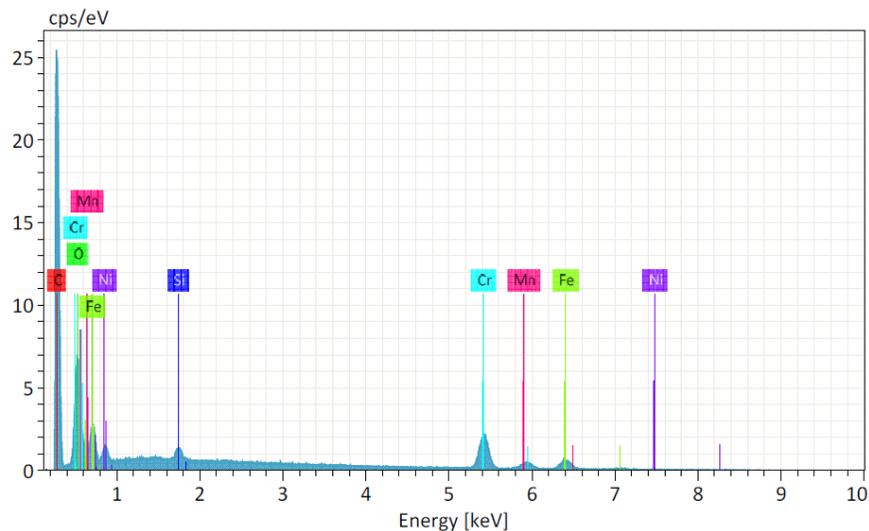


Figura 24. Espectro EDS del electrodo híbrido V2P8.

En la muestra GNW de referencia el componente principal es carbono, aunque se observa también oxígeno, hierro, cromo, níquel y manganeso. La presencia de estos últimos cuatro elementos podría deberse a que la técnica EDS es capaz de penetrar

hasta el sustrato (acero inoxidable AIS304), debido al espesor de la película delgada de grafeno de entre 400-500 nm. En los electrodos híbridos sintetizados con el precursor organometálico, además de estar presentes carbono y oxígeno en distintas proporciones, se observa la presencia de cromo (Cr), hierro (Fe), manganeso (Mn) y níquel (Ni), los cuales son componentes del sustrato (acero inoxidable AIS304). Probablemente, el efecto térmico inducido por la irradiación láser genera el desprendimiento de material dando como resultado la contaminación con Cr, Fe, Mn y Ni. En la totalidad de los electrodos se detectó además la presencia en bajas proporciones (0.5-0.8 %) de silicio, lo cual podría estar asociado a impurezas provenientes de la manipulación de las muestras. Por otra parte, se observa un incremento en la presencia de manganeso en los electrodos híbridos en comparación con el electrodo de referencia. Este incremento podría deberse a la presencia del precursor organometálico que contribuye al incremento porcentual de manganeso (+0.8%).

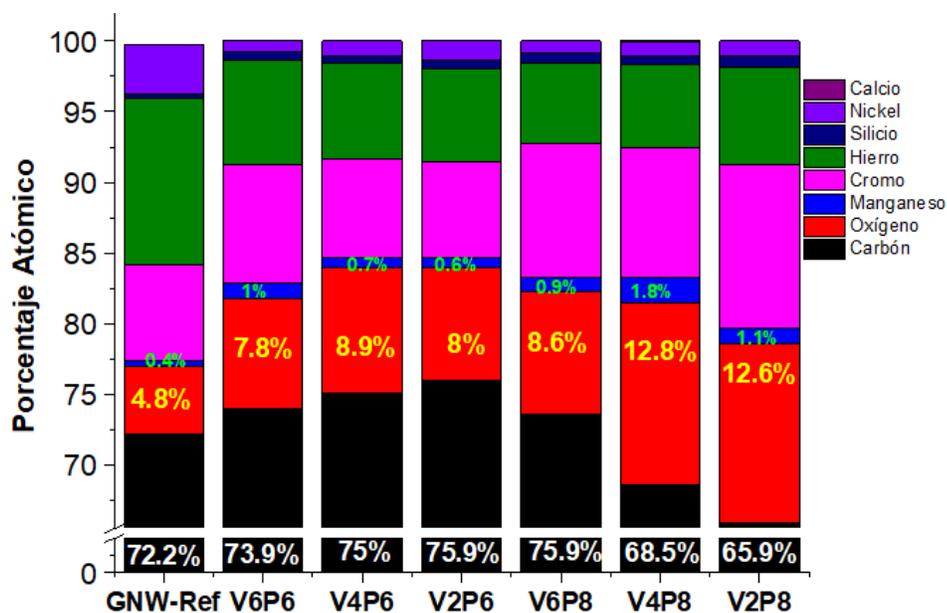


Figura 25. Porcentaje de los elementos químicos presentes en los electrodos GNW.

Los resultados de EDS confirman la formación de óxido de manganeso en las GNW, en donde la proporción estequiométrica de oxígeno en los electrodos híbridos aumenta cerca del triple en comparación con el electrodo de referencia. Esto podría deberse a procesos fototérmicos y fotoquímicos que estimulan la población de oxígeno libre, dando lugar a la oxidación del manganeso presente en la solución coloidal. Estos resultados demostrarían la presencia de la gran diversidad de fases cristalinas de óxidos de manganeso (MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4) observadas en las micrografías HRTEM.

4.2.5. Aplicación: mediciones electroquímicas

Enseguida se presentan las mediciones electroquímicas de voltamperometría cíclica y carga-descarga galvanostática para el electrodo de referencia así como los electrodos híbridos fabricados con el precursor organometálico de manganeso.

4.2.6. Voltamperometría cíclica y capacitancia superficial

En las Figuras 26(a) y 26(b) se muestran las voltamperometrías cíclicas obtenidas para la ventana de potencial positiva (ΔV) en un rango de velocidades de barrido de 10-150 mV/s, para el electrodo de referencia GNW así como para el electrodo híbrido V2P8. La curva CV para el electrodo de referencia muestra un comportamiento semi rectangular característico de un sistema ideal EDLC (Kim *et al.*, 2006), en donde el principal mecanismo de almacenamiento de energía es físico, el cual consiste en acumular carga en la doble capa de carbono (proceso no Farádico) en cada ciclo del voltamperograma del electrodo, sin contar con la presencia de reacciones químicas.

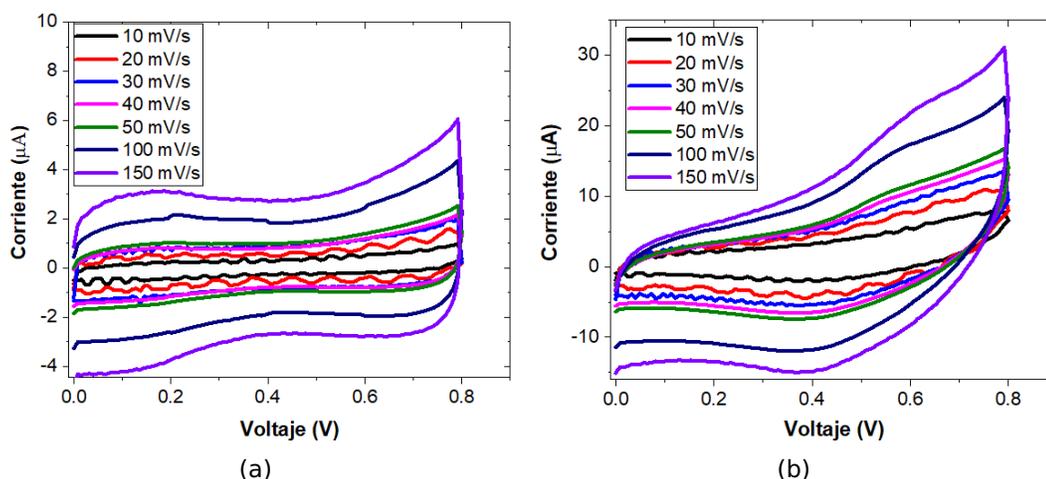


Figura 26. Curvas de voltamperometrías cíclicas: a) Electrodo de referencia GNW , b) Electrodo híbrido V2P8 a diferentes velocidades de barrido para la ventana de potencial positiva 0.8 V.

Con la síntesis de NPs de óxidos de Mn en el material GNW, la curva CV del nuevo electrodo híbrido, muestra un comportamiento distinto para cada velocidad de barrido sin presentar señales redox pronunciadas (picos elongados), lo cual podría indicar la contribución de dos mecanismos en el almacenamiento de energía. El primero, debido a la acumulación de cargas por el sistema EDLC, y el segundo, ocasionado por la

respuesta pseudocapacitiva de los óxidos de manganeso, los cuales se activan en cada ciclo de potencial mediante reacciones químicas redox (procesos Farádicos). Cabe señalar que para las velocidades de barrido más bajas 10-30 mV/s, se observan oscilaciones en la medición CV, debidas al ruido electromagnético generado por el equipo de caracterización. Por último, se observa un pico a 0.8 V para ambas mediciones CV, el cual está asociado a la descomposición del agua del electrolito y con ello la generación de O_2 (Cottineau *et al.*, 2006).

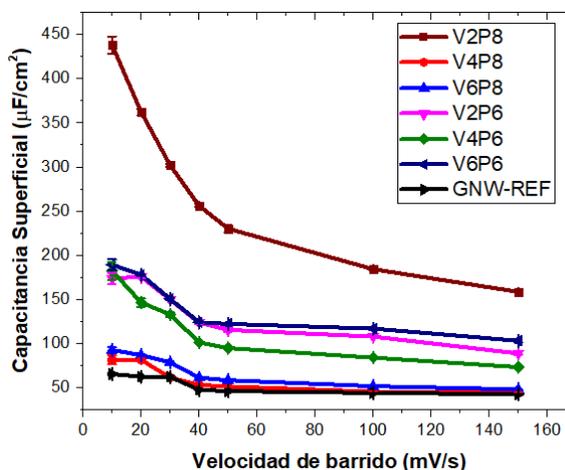


Figura 27. Capacitancia superficial en función de la velocidad de barrido aplicada a GNW y los electrodos híbridos, en la ventana de potencial positiva 0.8 V.

La capacitancia superficial (C_s) de los electrodos se calculó a partir de los datos CV y utilizando la expresión 6. En la Figura 27 se muestran los resultados obtenidos para la ventana de potencial positiva. El electrodo de referencia GNW mostró la menor C_s de $65.4 \mu F/cm^2$, a una velocidad de barrido de 10 mV/s. En cambio, los electrodos híbridos mostraron un aumento en la capacitancia superficial. El mejor electrodo obtenido fue el V2P8, con un valor de C_s de $438 \mu F/cm^2$ a una velocidad de barrido de 10 mV/s, lo cual representa un aumento cerca de 7 veces el valor del electrodo GNW de referencia. En todos los electrodos híbridos, se observó una disminución gradual de la capacitancia superficial cuando se aumenta la velocidad de barrido del potencial, esto debido a que los iones del electrolito no tienen suficiente tiempo para migrar dentro de los poros de GNW, y con ello se disminuye la interacción electrolito-electrodo reduciendo por tanto la capacitancia superficial.

En las Figuras 28(a) y 28(b) se muestran las voltamperometrías cíclicas para la ventana de potencial negativa, aplicando un rango de velocidades de barrido de 10-150

mV/s, para el electrodo de referencia e híbrido. En ambos electrodos se observa que la curva CV tiene un comportamiento similar con y sin NPs de óxidos de Mn sintetizadas en la superficie GNW. Esto podría indicar que las NPs de óxido de Mn en los sustratos GNW tienen una contribución a la capacitancia casi nula al aplicar los ciclados de potencial negativo, es decir, los voltajes aplicados no estimulan lo suficiente las reacciones redox en el dispositivo. Cabe señalar que se observa una mayor pendiente en el voltamperograma del electrodo híbrido (ver Figura 28(b)) en comparación con el electrodo de referencia, este comportamiento en la curva CV se debe a pérdidas de carga por interacciones incontroladas entre el sustrato y el electrolito. Por último, se observa un pico a -0.8 V para ambas mediciones CV, el cual está relacionado a la descomposición del agua del electrolito y con ello la generación de H_2 (Cottineau *et al.*, 2006).

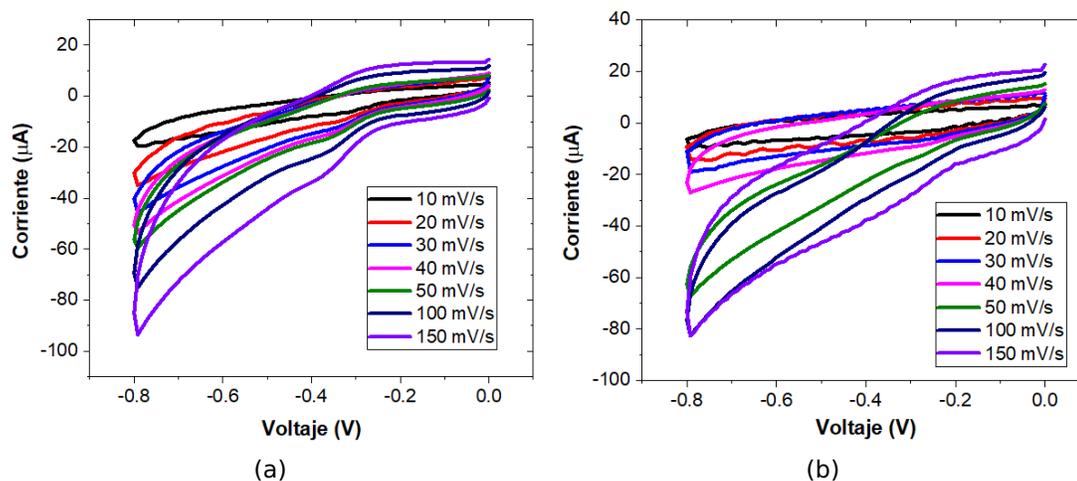


Figura 28. Curvas de voltamperometrías cíclicas: a) Electrodo de referencia GNW , b) Electrodo híbrido V2P8 a diferentes velocidades de barrido para la ventana de potencial negativa 0.8 V.

En la Figura 29 se muestra la capacitancia superficial a partir de las mediciones CV (Figura 28(b)) en la ventana de potencial negativa. En este caso los electrodos híbridos mostraron una capacitancia ($640\text{-}150 \mu\text{F}/\text{cm}^2$) similar o menor al electrodo de referencia GNW (línea negra, GNW-Ref). Este comportamiento se debe a que las reacciones redox de los óxidos de manganeso ocurren a voltajes positivos $<1\text{V}$ (Cottineau *et al.*, 2006; Yu *et al.*, 2017), lo cual genera que la contribución pseudocapacitiva en la ventana de potencial negativa sea menor.

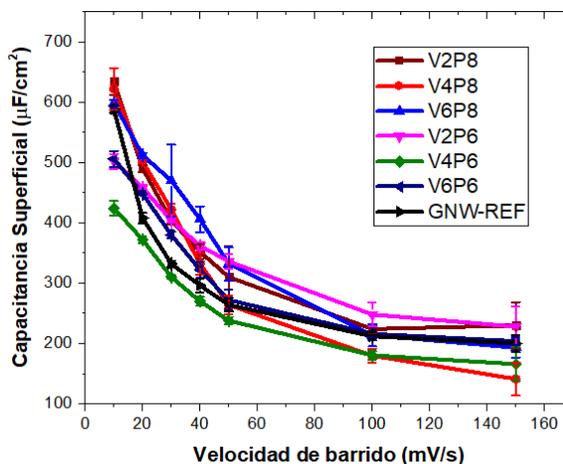


Figura 29. Capacitancia Superficial en función de la velocidad de barrido aplicada a GNW y los electrodos híbridos, en la ventana de potencial negativa 0.8 V.

4.2.7. Carga-descarga galvanostática y capacitancia superficial

La caracterización por carga-descarga galvanostática en la ventana de potencial positiva del mejor electrodo híbrido (V2P8) se muestra en la Figura 30(a). La estructura de las curvas de carga-descarga, indican un comportamiento típico de un material pseudocapacitivo (Esqueda-Barrón *et al.*, 2021). Además, la simetría de la curva GCD podría indicar procesos electroquímicos reversibles (Maheswari y Muralidharan, 2015), los cuales estarían relacionados con los mecanismos de almacenamiento de energía del electrodo híbrido (redox). En la Figura 30(b), se muestra la capacitancia superficial del electrodo híbrido (redox). En la Figura 30(b), se muestra la capacitancia superficial de los electrodos que fue calculada utilizando los datos GCD así como la ecuación 7.

La máxima capacitancia se obtuvo con una densidad de corriente de $22 \mu A/cm^2$. Para el mejor electrodo híbrido V2P8, se obtuvo un valor de C_s de $841 \mu F/cm^2$, cerca de 4 veces mayor que los $215 \mu F/cm^2$ del electrodo de referencia GNW. Por otra parte, se observa que la C_s , disminuye a medida que aumenta la densidad de corriente aplicada, esto se debe a que los iones del electrolito en cada ciclo de corriente presentan una limitación cinética en su movimiento (Esqueda-Barrón *et al.*, 2021). Cabe señalar, que se observó un incremento en el rango de densidad de corriente que soportan los electrodos híbridos ($22-125 \mu F/cm^2$), en comparación con el electrodo de referencia GNW ($5-22 \mu F/cm^2$), este incremento en la cantidad de corriente que soporta el electrodo híbrido, podría deberse a que además del mecanismo físico (procesos no Farádicos) de almacenamiento de cargas por medio del EDLC, se cuenta con los procesos electroquímicos redox (procesos Farádicos), lo cual en conjunto con el meca-

nismo físico de EDLC, potencializa el desempeño y la cantidad de energía almacenada en el electrodo híbrido.

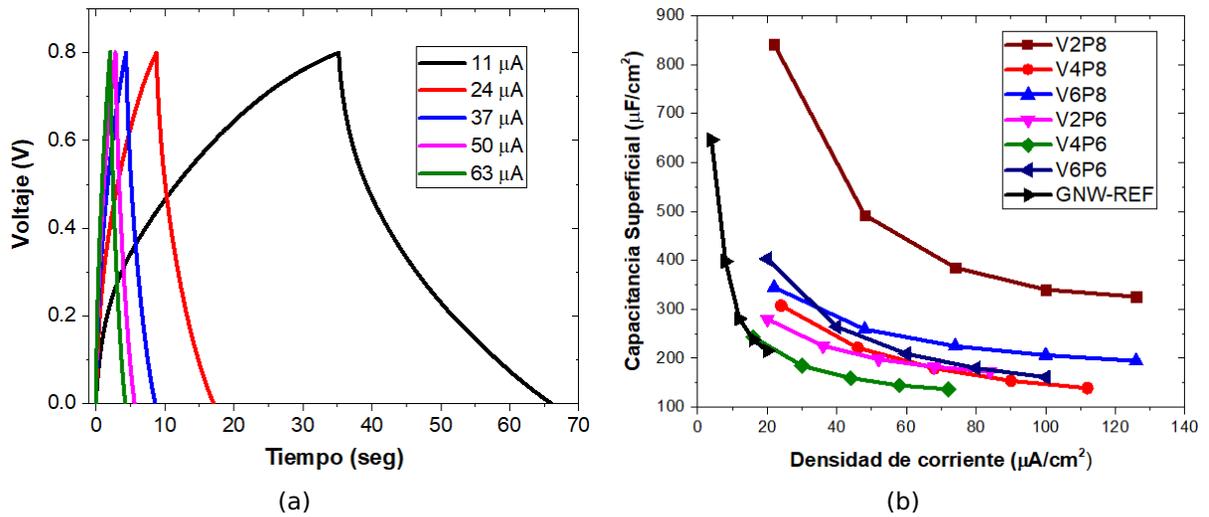


Figura 30. a) Curva de carga-descarga galvanostática para el electrodo híbrido V2P8 a diferentes corrientes, para la ventana de potencial positiva 0.8 V. b) Capacitancia superficial en función de distintas corrientes aplicadas a GNW y los electrodos híbridos.

En la Figura 31(a) se muestra la curva de carga-descarga galvanostática para la ventana de potencial negativa para el mejor electrodo V2P8. En este caso se conserva el comportamiento pseudocapacitivo en el electrodo, de acuerdo a la tendencia cuasi-lineal de la medición GCD.

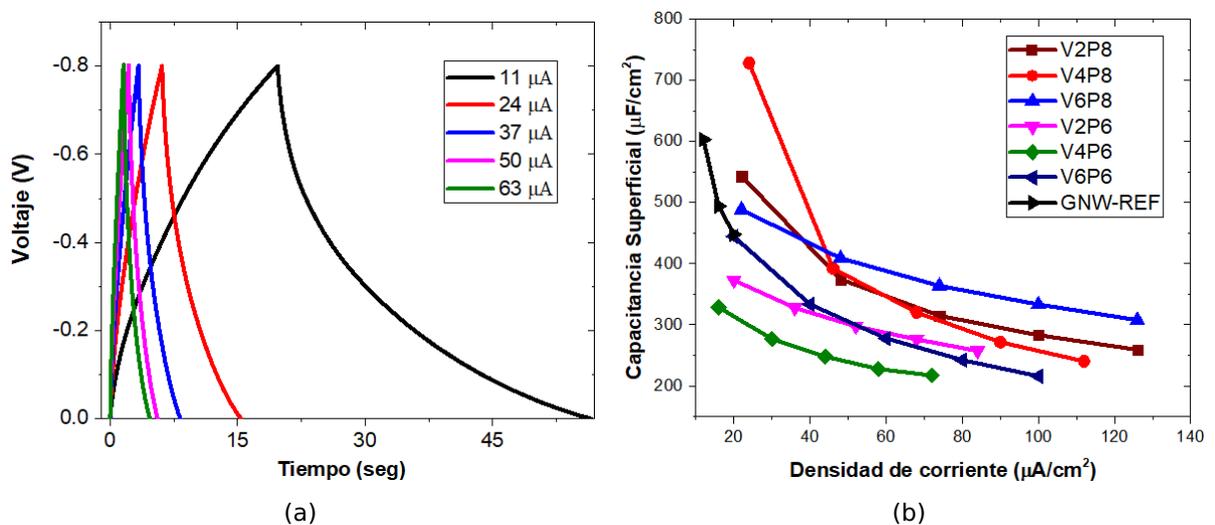


Figura 31. a) Curva de carga-descarga galvanostática para el electrodo híbrido V2P8 a diferentes corrientes, para la ventana de potencial negativa 0.8 V. b) Capacitancia Superficial en función de distintas corrientes aplicadas a GNW y los electrodos híbridos.

Análogamente al caso anterior, se calculó la capacitancia superficial a partir de la ecuación 7, ver Figura 31(b). Los valores de C_s obtenidos para los electrodos híbridos fueron similares a los obtenidos a partir del electrodo de referencia GNW, este comportamiento es similar a lo obtenido en las mediciones CV en la ventana de potencial negativa. Esto indica que los electrodos híbridos cuentan con un mejor desempeño electroquímico en la ventana de potencial positiva, debido a la contribución de las reacciones redox de las NPs de óxidos de manganeso (Yu *et al.*, 2017).

Capítulo 5. Discusión

De los electrodos fabricados mediante los dos métodos láser: 1) NPs de óxidos de Mn sintetizadas a partir de un blanco de Mn por el método LASL e irradiación posterior de GNW en la solución coloidal y 2) Irradiación de GNW inmerso en precursor organometálico de manganeso, se seleccionaron los electrodos a partir de precursor organometálico para continuar con su caracterización y estudio electroquímico debido a cuestiones de tiempo.

Se demostró que mediante la caracterización CV y GCD, el electrodo que mostró mejor rendimiento pseudocapacitivo en la ventana de potencial positiva, fue aquel que se irradió con la mayor fluencia integrada de 727.2 J/cm^2 (**V2P8**). El incremento en capacitancia del electrodo V2P8, responde a una combinación de factores que se comentan a continuación:

1. La distribución homogénea de NPs de óxidos de Mn que se observó mediante TEM así como su diámetro menor o igual a 10 nm, permite una eficiente acumulación de carga en el electrodo, lo cual incrementa la capacitancia. Si por el contrario, se tuviesen cúmulos de NPs de óxidos de Mn esto representaría resistencia eléctrica en el electrodo, lo cual afectaría la capacitancia.
2. La presencia de MnO_2 , Mn_2O_3 y Mn_3O_4 en el electrodo potencializa la capacitancia, debido a que estos óxidos presentan estados de oxidación-reducción estables (Cottineau *et al.*, 2006; Muniyandi *et al.*, 2015), los cuales se aprovechan en la carga y descarga del electrodo.
3. La densidad de defectos inducidos por la irradiación láser en los electrodos aumenta la porosidad en el material, lo cual incrementa su área activa, permitiendo almacenar más carga y por tanto energía en el sistema EDLC, que aunado a la contribución pseudocapacitiva de las NPs de óxidos de Mn, da como resultado un incremento en la capacitancia del electrodo fabricado.
4. El electrodo híbrido muestra dos mecanismos de almacenamiento de energía, los cuales son: procesos no Farádicos (físico) y Farádicos (químico), el primero debido a la acumulación de carga mediante el sistema EDLC, y el segundo, en virtud de la contribución pseudocapacitiva por reacciones redox de las NPs de óxidos de Mn sintetizados en la superficie GNW.

Capítulo 6. Conclusiones

En este trabajo, se pudo demostrar que es posible la síntesis de nanopartículas de óxido de manganeso sobre nanoparedes de grafeno, mediante la irradiación láser de pulsos ultracortos de un precursor organometálico en solución acuosa, y con nanopartículas de óxidos de manganeso sintetizadas por LASL e irradiadas nuevamente en los sustratos GNW.

La irradiación del precursor organometálico con los pulsos láser de femtosegundos permite la formación de distintas fases cristalinas de óxidos de manganeso que coexisten en el electrodo híbrido. Estas fases son MnO_2 , Mn_2O_3 y Mn_3O_4 . Siendo la de mayor interés de síntesis la fase MnO_2 , debido a que en la literatura se reporta que este óxido tiene una alta actividad pseudocapacitiva en el electrodo.

Las mediciones electroquímicas de voltamperometría cíclica y carga-descarga galvanostática demuestran que los electrodos híbridos tienen una mejor estabilidad electroquímica en la ventana de potencial positiva (0.8 V). Además, el mejor electrodo híbrido fue fabricado con la mayor fluencia integrada mostrando una capacitancia superficial 7 veces mayor que el electrodo sin irradiar (referencia).

Debemos resaltar para finalizar que este método de irradiación láser permite la síntesis y adherencia de nanopartículas de óxido de manganeso en las estructuras GNW de manera simple y rápida, lo cual es complicado de conseguir mediante el uso de métodos convencionales de síntesis como procesos hidrotermales.

6.1. Trabajo a futuro

Se propone la fabricación de electrodos híbridos a base de nanoparedes de grafeno y precursor organometálico de manganeso, utilizando un láser de femtosegundos emitiendo pulsos de luz con un estado de polarización circular.

Evaluar el comportamiento electroquímico de electrodos híbridos fabricados mediante nanopartículas de óxidos de manganeso sintetizadas a partir de un blanco metálico de manganeso por el método de ablación láser de sólidos en líquidos e irradiación posterior de GNW en la solución coloide.

Literatura citada

- Ambrosi, A., Chua, C. K., Bonanni, A., y Pumera, M. (2014). Electrochemistry of graphene and related materials. *Chemical Reviews*, **114**(14): 7150–7188. doi: 10.1021/cr500023c.
- Amendola, C. y Meneghetti, M. (2013). What controls the composition and the structure of nanomaterials generated by laser ablation in liquid solution? *Physical Chemistry Chemical Physics*, **15**(9): 3027–3046. doi: 10.1039/C2CP42895D.
- Amendola, V. y Meneghetti, M. (2009). Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **11**: 3805–3821. doi: 10.1039/B900654K.
- Amendola, V., Polizzi, S., y Meneghetti, M. (2006). Laser ablation synthesis of gold nanoparticles in organic solvents. *The Journal of Physical Chemistry B*, **110**: 7232–7237. doi: 10.1021/jp0605092.
- Amplitude-Laser (2022). Ultrafast Laser Satsuma. Consultado el 15 de Junio de 2022 de <https://amplitude-laser.com/products/femtosecond-lasers/satsuma/>.
- Arias, M. F., Boutinguiza, M., del Val, J., E. Medina, D. R., Riveiro, A., Comesaña, R., Lusiños, F., Gil, F., y Pou., J. (2019). Re-irradiation of silver nanoparticles obtained by laser ablation in water and assessment of their antibacterial effect. *Applied Surface Science*, **473**: 548–554. doi: 10.1016/j.apsusc.2018.12.182.
- Balan, L., Matei Ghimbeu, C., Vidal, L., y Vix-Guterl, C. (2013). Photoassisted synthesis of manganese oxide nanostructures using visible light at room temperature. *Green Chemistry*, **15**: 2191–2199. doi: 10.1039/C3GC40487K.
- Becker, H. E. (1957). Low voltage electrolytic capacitor. *U.S patent 2,800,616*.
- Boos, D. I. (1970). Electrolytic capacitor having carbon paste electrodes. *U.S. patent 3,536,963*.
- Burke, A. (2000). Ultracapacitors: Why, how, and where is the technology. *Journal of Power Sources*, **91**(1): 37–50. doi: 10.1016/S0378-7753(00)00485-7.
- Camacho, M., L., E., y Haro, E. (2004). Structural transformations in molybdenum thin films grown by pulsed laser deposition. *Applied Physics A*, **78**: 59–65. doi: 10.1007/s00339-003-2235-0.
- Cançado, L. G., Jorio, A., Ferreira, E. H. M., Stavale, F., Achete, C. A., Capaz, R. B., Moutinho, M. V. O., Lombardo, A., Kulmala, T. S., y Ferrari, A. C. (2011). Quantifying defects in graphene via raman spectroscopy at different excitation energies. *Nano Letters*, **11**(8): 3190–3196. doi: 10.1021/nl201432g.
- Chen, C. Y., Wang, S. C., Tien, Y. H., Tsai, W. T., y Lin, C. K. (2009). Hybrid manganese oxide films for supercapacitor application prepared by sol-gel technique. *Thin Solid Films*, **518**(5): 1557–1560. doi: 10.1016/j.tsf.2009.09.072.
- Chen, K. y Xue, D. (2015). In-situ electrochemical route to aerogel electrode materials of graphene and hexagonal CeO₂. *Journal of Colloid and Interface Science*, **446**: 77–83. doi: 10.1016/j.jcis.2015.01.013.
- Chen, S., Skordos, A., y Thakur, V. K. (2020). Functional nanocomposites for energy storage: Chemistry and new horizons. *Materials Today Chemistry*, **17**(3): 100304. doi: 10.1016/j.mtchem.2020.100304.

- Chou, S., Cheng, F., y Chen, J. (2006). Electrodeposition synthesis and electrochemical properties of nanostructured γ -mno₂ films. *Journal of Power Sources*, **162**(1): 727–734. doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.06.033.
- Cottineau, T., Toupin, M., Delahaye, T., Brousse, T., y Bélanger, D. (2006). Nanostructured transition metal oxides for aqueous hybrid electrochemical supercapacitors. *Applied Physics A*, **82**: 599–606. doi: 10.1007/s00339-005-3401-3.
- Dadashi, S., Poursalehi, R., y Delavari, H. (2018). Optical and structural properties of bi based nanoparticles prepared via pulsed nd:yag laser ablation in organic liquids. *Applied Physics A*, **124**: 406. doi: 10.1007/s00339-018-1817-9.
- Einstein, A. (1917). Zur quantentheorie der strahlung. *Physikal. Zeitschrift*, **18**: 121–128. doi: 118086874.
- Elgrishi, N., Rountree, K. J., McCarthy, B. D., Rountree, E. S., Eisenhart, T. T., y Dempsey, J. L. (2018). A practical beginner's guide to cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*, **95**(2): 197–206. doi: 10.1021/acs.jchemed.7b00361.
- Esqueda, B. Y. (2018). *Síntesis de los óxidos metálicos inducidos por irradiación láser de pulsos ultracortos: ZnO y SnO*. Tesis de Doctorado en Óptica Física, Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California.
- Esqueda-Barrón, Y., Pérez del Pino, A., García, L. P., Musheghyan, A. A., Bertran, S. E., Enikö, G., y Logofatu, C. (2021). Boost of charge storage performance of graphene nanowall electrodes by laser-induced crystallization of metal oxide nanostructure. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **13**(15): 17957–17970. doi: 10.1021/acsaami.1c00951.
- Ferrari, A. C. y Basko, D. M. (2013). Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature nanotechnology*, **84**: 235–46. doi: 10.1038/nnano.2013.46.
- Ferros-Planes (2018). Tipos de láser: clasificación y propiedades. Consultado el 16 de Junio de 2022 de <https://ferrosplanes.com/tipos-laser/>.
- Fleischmann, S., James, B. M., Wang, R., Cheng, Z., De-en, J., Volker, P., y Augustyn, V. (2020). Pseudocapacitance: From fundamental understanding to high power energy storage materials. *Chemical Reviews*, **120**(14): 6738–6782. doi: 10.1021/acs.chemrev.0c00170.
- Galizzioli, D., Tantardini, F., y Trasatti, S. (1974). Ruthenium dioxide: A new electrode material em dash 2. non-stoichiometry and energetics of electrode reactions in acid solutions. *Journal of Applied Electrochemistry*, **4**(1): 57–67. doi: 10.1007/BF01637270.
- Hadzi, S. J., Angerstein, H. K., y Conway, B. E. (1975). Surface oxidation and h deposition at ruthenium electrodes: Resolution of component processes in potential-sweep experiments. *Journal of the Electrochemical Society*, **60**(3): 359. doi: 10.1016/S0022-0728(75)80270-1.
- Hadzi, S. J., Angerstein, H. K., Vukovic, M., y Conway, B. E. (1978). Reversibility and growth behavior of surface oxide films at ruthenium electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, **125**(9): 1471. doi: 10.1149/1.2131698.

- Hu, Z., Xiao, X., Huang, L., Chen, C., Li, T., Su, T., Cheng, X., Miao, L., Zhang, Y., y Zhou, J. (2015). 2d vanadium doped manganese dioxides nanosheets for pseudocapacitive energy storage. *Nanoscale*, **7**: 16094–16099. doi: 10.1039/C5NR04682C.
- Huang, H., Nie, B., Wan, P., Yang, L.-M., Bai, S., y Liu, J. (2015). Femtosecond fiber laser additive manufacturing and welding for 3D manufacturing. *SPIE Proceedings*, **9353**(2): 28 – 39. doi: 10.1117/12.2082846.
- Julien, C.-M., Massot, M., y Poinignon, C. (2004). Lattice vibrations of manganese oxides: Part I. Periodic structures. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **60**(3): pp. 689–700. doi: 10.1016/S1386-1425(03)00279-8.
- Kaligar, A. B., Kumar, H. A., Ali, A., Abuzaid, W., Egilmez, M., Alkhader, M., Abed, F., y Alnaser, A. S. (2022). Femtosecond laser-based additive manufacturing: Current status and perspectives. *Quantum Beam Science*, **6**(1). doi: 10.3390/qubs6010005.
- Kanitz, A., Hoppius, J., Gurevich, E., y Ostendorf, A. (2016). Influence of the liquid on femtosecond laser ablation of iron. *Physics Procedia*, **83**: 114–122. doi: 10.1016/j.phpro.2016.08.022.
- Kim, J. H., Kyung, W. N., Sang, B. M., y Kwang, B. K. (2006). Fabrication and electrochemical properties of carbon nanotube film electrodes. *Carbon*, **44**(10): 1963–1968. doi: 10.1016/j.carbon.2006.02.002.
- Kötz, R. y Carlen, M. (2000). Principles and applications of electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta*, **45**(15-16): 2483–2498. doi: 10.1016/S0013-4686(00)00354-6.
- Lesker, K. (2022). Manganese sputtering targets. Consultado el 20 de Mayo de 2022 de https://www.lesker.com/newweb/deposition_materials/depositionmaterials_sputtertargets_1.cfm?pgid=mn1.
- Liu, J., Long, J., Du, S., Sun, B., Zhu, S., y Li, J. (2019). Three-dimensionally porous li-ion and li-s battery cathodes: A mini review for preparation methods and energy-storage performance. *Nanomaterials*, **9**(3): 441. doi: 10.3390/nano9030441.
- Liu, Y., Jiang, S. P., y Shao, Z. (2020). Intercalation pseudocapacitance in electrochemical energy storage: recent advances in fundamental understanding and materials development. *Materials Today Advances*, **7**: 100072. doi: 10.1016/j.mtadv.2020.100072.
- Lu, H., Zhang, X., Khan, S. A., Li, W., y Wan, L. (2021). Biogenic synthesis of mno2 nanoparticles with leaf extract of viola betonicifolia for enhanced antioxidant, antimicrobial, cytotoxic, and biocompatible applications. *Frontiers in Microbiology*, **12**. doi: 10.3389/fmicb.2021.761084.
- Mafuné, F., Miyajima, K., y Sobhan, M. A. (2013). *Physical preparation of nanoalloys*. Elsevier, primera edición. Oxford, pp. 39–74. doi: 10.1016/C2011-0-06111-2.
- Maheswari, N. y Muralidharan, G. (2015). Supercapacitor behavior of cerium oxide nanoparticles in neutral aqueous electrolytes. *Energy & Fuels*, **29**: 8246–8253. doi: 10.1021/acs.energyfuels.5b02144.
- Maimann, T. (1960). Stimulated optical radiation in ruby. *Nature*, **187**: 493–494. doi: 10.1038/187493a0.

- Manisha, V., Tonya, P., y Li, J. (2013). Supercapacitors: Review of materials and fabrication methods. *Journal of Energy Engineering*, **139**(2): 72–79. doi: 10.1061/(ASCE)EY.1943-7897.0000102.
- Mechede, D. (2017). *Optics, Light and Lasers: The Practical Approach to Modern Aspects of Photonics and Laser Physics*, Vol. 9353. John Wiley Sons, Ltd, segunda edición. pp. 249–284. doi: 10.1002/9783527618873.ch7.
- Muniyandi, R., Hsu, C.-T., Wu, T.-H., Chen, M.-G., y Hu, C.-C. (2015). Advanced materials for aqueous supercapacitors in the asymmetric design. *Progress in Natural Science: Materials International*, **25**(6): 527–544. doi: 10.1016/j.pnsc.2015.11.012.
- Nam, K. W. y Kim, K. B. (2005). Manganese oxide film electrodes prepared by electrostatic spray deposition for electrochemical capacitors. *Journal of The Electrochemical Society*, **153**(1): A81–A88. doi: 10.1149/1.2131821.
- Palneedi, H., Park, J. H., Maurya, D., Peddigari, M., Hwang, G., Venkateswarlu, A., Kim, J.-W., Choi, J.-J., Hahn, B.-D., Priya, S., Lee, J., y Ryu, J. (2018). Laser irradiation of metal oxide films and nanostructures: Applications and advances. *Advanced Materials*, **30**(14): 1705148. doi: 10.1002/adma.201705148.
- Paschotta, R. (2008). Encyclopedia of laser physics and technology. Consultado el 09 de Junio de 2022 de <https://www.rp-photonics.com/encyclopedia.html>.
- Pérez Del Pino, A., György, E., Alshaiikh, I., Pantoja-Suárez, F., Andújar, J., Pascual, E., Amade, R., y Bertran, E. (2017a). Laser-driven coating of vertically aligned carbon nanotubes with manganese oxide from metal organic precursors for energy storage. *Nanotechnology*, **28**: 395405. doi: 10.1088/1361-6528/aa81b1.
- Pérez Del Pino, A., György, E., Hussain, S., Andújar, J., Pascual, E., Amade, R., y Bertran, E. (2017b). Laser-induced nanostructuring of vertically aligned carbon nanotubes coated with nickel oxide nanoparticles. *Journal of Materials Science*, **52**: 4002–4015. doi: 10.1007/s10853-016-0662-5.
- Phillips, K. C., Gandhi, H. H., Mazur, E., y Sundaram, S. K. (2015). Ultrafast laser processing of materials: a review. *Advances in Optics and Photonics*, **7**(4): 684–712. doi: 10.1364/AOP.7.000684.
- Rahaman, H., Laha, R. M., Maiti, D. K., y Ghosh, S. K. (2015). Fabrication of mn₂o₃ nanorods: an efficient catalyst for selective transformation of alcohols to aldehydes. *RSC Advances*, **5**: 33923–33929. doi: 10.1039/C5RA02504D.
- Reyes, D. C., González, M. A., Camacho, M., Viguera, E., y Camacho, S. (2017). Photoluminescent colloidal cu@c-nps suspensions synthesized by lasl, optics laser technology. *Optics Laser Technology*, **90**: 102–108. doi: 10.1016/j.optlastec.2016.11.004.
- Romero, N. Z., Lopez, M. A. C., Lopez, M. C., Nestor, A. R. V., Sanchez, V. H. C., Lopez, S. C., y Aguilar, G. (2019). Molybdenum nanoparticles generation by pulsed laser ablation and effects of oxidation due to aging. *Journal of Alloys and Compounds*, **788**: 666–674. doi: 10.1016/j.jallcom.2019.02.270.
- Sánchez, N. E., Vilchis, N. A. R., Camacho, S. L., Camacho, M. A. L., y Camacho, M. L. (2020). Influence of ablation time on the formation of manganese oxides synthesized by laser ablation of solids in liquids. *Optics Laser Technology*, **131**: 106418. doi: 10.1016/j.optlastec.2020.106418.

- Semaltianos, N. G. (2010). Nanoparticles by laser ablation. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, **35**(2): 105–124. doi: 10.1080/10408431003788233.
- Shrestha, R. G., Maji, S., Shrestha, L. K., y Ariga, K. (2020). Nanoarchitectonics of nanoporous carbon materials in supercapacitors applications. *Nanomaterials*, **10**(4): 639. doi: 10.3390/nano10040639.
- Siwal, S. S., Zhang, Q., Devi, N., y Thankur, V. K. (2020). Carbon-based polymer nano-composite for high-performance energy storage applications. *Polymers*, **12**(3): 505. doi: 10.3390/polym12030505.
- Trasatti, S. y Buzzanca, G. (1971). Ruthenium dioxide: A new interesting electrode material. solid state structure and electrochemical behaviour. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **29**(2): A1–A5. doi: 10.1016/S0022-0728(71)80111-0.
- Wei, W., Cui, X., Chen, W., y Ivey, D. G. (2011). Manganese oxide-based materials as electrochemical supercapacitor electrodes. *Chemical Society Reviews*, **40**(3): 1697–1721. doi: 10.1039/C0CS00127A.
- Wei, W., Kumar, K. T., Chew, Y. M., y S, L. (2020). Towards next generation “smart” tandem catalysts with sandwiched mussel-inspired layer switch. *Materials Today Chemistry*, **17**(2468-5194): 100286. doi: 10.1016/j.mtchem.2020.100286.
- Wolfgang, D. (2006). *Ultrashort Laser Pulse Phenomena Fundamentals, Techniques, and Applications on a Femtosecond Time Scale*. Academi Press. 6-9 pp, segunda edición. United States of America. doi: 10.1016/B978-0-12-215493-5.X5000-9.
- Xia, H., Xiao, W., y Lai, M. (2009). Facile synthesis of novel nanostructured mno₂ thin films and their application in supercapacitors. *Chemical Society Reviews*, **4**(9): 1035. doi: 10.1007/s11671-009-9352-4.
- Xia, H., Lai, M. O., y Lu, L. (2011). Nanostructured manganese oxide thin films as electrode material for supercapacitors. *Nanomaterials for Renewable Energy*, **63**(1): 54–59. doi: 10.1007/s11837-011-0014-5.
- Xiao, J., Liu, P., Wang, C., y Yang, G. (2017). External field-assisted laser ablation in liquid: An efficient strategy for nanocrystal synthesis and nanostructure assembly. *Progress in Materials Science*, **87**: 140–220. doi: 10.1016/j.pmatsci.2017.02.004.
- Yeo, J., Hong, S., Wanit, M., Kang, H. W., Lee, D., Grigoropoulos, P., Sung, H. J., y Ko, S. H. (2013). Rapid, one-step, digital selective growth of zno nanowires on 3d structures using laser induced hydrothermal growth. *Advanced Functional Materials*, **23**(26): 3316–3323. doi: 10.1002/adfm.201203863.
- Yeo, J., Hong, S., Kim, G., Lee, H., Suh, Y. D., Park, I., Grigoropoulos, C. P., y Ko, S. H. (2015). Laser-induced hydrothermal growth of heterogeneous metal-oxide nanowire on flexible substrate by laser absorption layer design. *ACS Nano*, **9**(6): 6059–6068. doi: 10.1021/acsnano.5b01125.
- Yu, A., Chabot, V., y Zhang, J. (2017). *Electrochemical supercapacitors for Energy Storage and delivery: Fundamentals and applications*. CRC Press, Taylor amp; Francis Group, primera edición. pp. 281–295. doi: 10.1201/b14671.

- Zhao, X., Hou, Y., Wang, Y., Yang, L., Zhu, L., Cao, R., y Sha, Z. (2017). Prepared mno₂ with different crystal forms as electrode materials for supercapacitors: experimental research from hydrothermal crystallization process to electrochemical performances. *The Royal Society of Chemistry*, **7**: 40286–40294. doi: 10.1039/C7RA06369E.
- Zheng, J. P. y Jow, T. R. (1995). A new charge storage mechanism for electrochemical capacitors. *Journal of the Electrochemical Society*, **142**(1): L6–L8. doi: 10.1149/1.2043984.

Anexo

A. Espectro UV-VIS precursor

Se muestra a continuación el espectro UV-VIS para el precursor organometálico de manganeso al 5 % en agua desionizada.

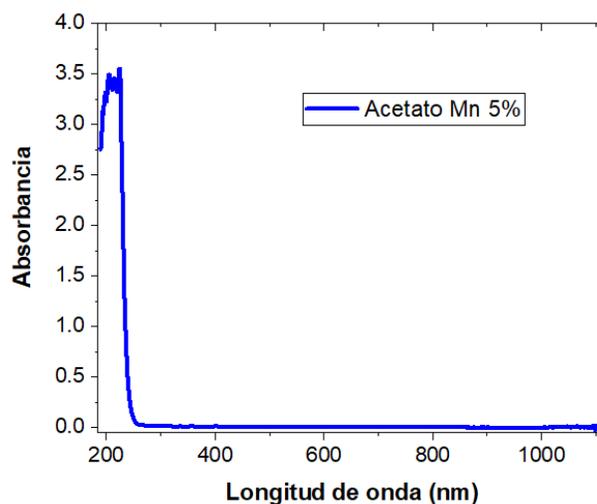


Figura 32. Espectro UV-VIS del acetato de manganeso al 5 %.

B. Espectro Raman blanco de manganeso

Enseguida se muestra el espectro Raman para el blanco metálico de manganeso sin irradiar.

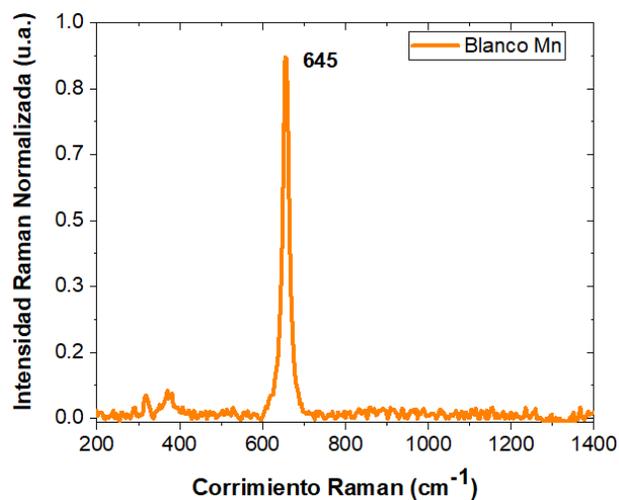


Figura 33. Espectro Raman de blanco metálico de manganeso.